

Aplicação de Ciclones de Recirculação à Lavagem de Gases Ácidos

Vânia Maria Alves Gomes Chibante

Tese submetida à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química e Biológica

Aplicação de Ciclones de Recirculação à Lavagem de Gases Ácidos

Vânia Maria Alves Gomes Chibante

Tese realizada sob a orientação do
Professor Doutor Romualdo Luís Ribera Salcedo
do Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

e co-orientação da
Professora Doutora Ana Margarida Araújo Barros Fonseca Macedo Teixeira
da Faculdade de Ciência e Tecnologia
da Universidade Fernando Pessoa



GOVERNO DA REPÚBLICA PORTUGUESA
Fundo Social Europeu



Programa Operacional Ciência e Inovação 2010
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



UNIÃO EUROPEIA



“1000 theories and analyses can be nullified by a single experimental result,
but no experimental result could ever be unvalidated by 1000 theories”

Albert Einstein

“Os dias prósperos não vêm por acaso. São granjeados, como as searas, com
muita fadiga e com muitos intervalos de desalento”

Camilo Castelo Branco

À minha menina (Tucha)

Ao Rui

Ao meu filho Pedro Henrique

Agradecimentos

Passados quase seis anos após a minha chegada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), nomeadamente ao Departamento de Engenharia Química (DEQ), não seria de todo justo não expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que permitiram que o presente trabalho fosse concretizado com sucesso. Em particular gostaria de agradecer:

Ao Professor Romualdo Salcedo, meu orientador, a oportunidade que me deu de realizar o doutoramento sob a sua orientação, assim como da sua presença assídua e enriquecedora na discussão e resolução dos problemas verificados ao longo desta caminhada, reconhecendo que sem a sua ajuda e os seus valiosos conhecimentos não teria sido possível cumprir os objectivos propostos.

À Doutora Ana Fonseca, minha co-orientadora, a disponibilidade constante que sempre manifestou, a ajuda e a crítica construtiva que se tornaram preciosas, principalmente nos momentos menos bons que foram surgindo com o decorrer do trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da FEUP, ao grupo de Engenharia de Sistemas de Processos (PSE) integrado no pólo do Porto do Instituto de Sistemas e Robótica (ISR) e ao Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia (LEPAE) as condições e as facilidades disponibilizadas para a realização do meu doutoramento. Em particular, à D. Fátima, D. Maria José, à Joana, ao José Luís, ao Luís Martins, ao Sr. Sousa Vale e ao Luís Carlos.

Ao Sr. Nelson Neves pelas sugestões e resolução de muitas situações técnicas, assim como pela execução exemplar dos ciclones de recirculação.

À entidade que suportou financeiramente a realização deste trabalho, nomeadamente à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela bolsa de doutoramento concedida (SFRH/BD/8191/2002) e pelo projecto (POCTI/EQU/37992/2001).

Ao Professor José Miguel Loureiro, à Professora Alexandra Pinto pela preciosa ajuda durante a fase de desenvolvimento do modelo para o processo/sistema reaccional em estudo, e ao Professor Fernando Rocha pela simpatia e pela amizade sempre demonstradas para comigo.

Um particular agradecimento ao vasto conjunto de amigos que este trabalho permitiu conhecer e viver óptimos momentos de convívio e com os quais espero manter e reforçar esta amizade: FEUPIANOS, Carlos Manta, Daniela Sousa, Ilda Reis, Maria João Vasconcelos. Ao António, à Carina, à Manuela, à Sarah e ao Pedro Martins, que cada um à sua maneira, foram

verdadeiros AMIGOS principalmente na minha integração e nas fases mais complicadas desta caminhada,... muito obrigada!

Ao Rui agradeço por TUDO! Um obrigada especial ao meu filhote Pedro, que com o seu sorriso e as suas traquinices, sempre me deu força e ânimo.

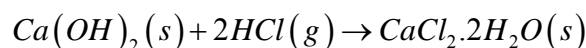
Aos meus queridos familiares, principalmente aos meus pais o meu sincero agradecimento pela ajuda e pela força que sempre me inculiram ao longo da minha vida académica.

Resumo

O principal objectivo deste trabalho foi o estudo experimental, à escala laboratorial, da viabilidade de aplicar ciclones de recirculação na lavagem a seco e despoeiramento, em simultâneo, de emissões gasosas contendo gases ácidos. Os ciclones de recirculação consistem em integrar em série um ciclone RS_VHE (reactor/colector) a montante de um ciclone de passo simples (concentrador), onde, através de um venturi ou ventilador, é estabelecida uma corrente de recirculação para a entrada do RS_VHE. Mais concretamente, foi estudada a purificação de uma corrente gasosa contendo ácido clorídrico gasoso (HCl), por reacção com partículas sólidas de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) aplicando, como sistema reaccional, dois ciclones de recirculação que apenas diferem entre si nas dimensões do ciclone RS_VHE (RS_VHE 2 e RS_VHE 2.6).

Experimentalmente, o trabalho desenvolvido dividiu-se essencialmente em duas fases. Numa primeira fase procedeu-se ao dimensionamento e montagem da instalação experimental e à realização de ensaios preliminares de caracterização dos seus principais componentes. Numa segunda fase, efectuou-se a caracterização dos sistemas reaccionais na ausência e na presença de reacção. Posteriormente desenvolveu-se um modelo para a simulação do processo de lavagem a seco de gases ácidos em reactores ciclone com e sem recirculação.

O estudo do comportamento dos ciclones na ausência de reacção englobou a determinação da eficiência fraccional e global de captura das partículas sólidas. Na aplicação dos ciclones de recirculação como reactores, estudou-se a influência das variáveis, caudal de reagente sólido, concentração de ácido e tempo médio de contacto entre o gás e o reagente sólido, na eficiência de remoção do HCl e na conversão do reagente sólido, quando ocorre a reacção gás-sólido não catalítica:



Os resultados experimentais obtidos com os ciclones de recirculação foram comparados com os obtidos num ciclone do tipo Stairmand HE modificado (sistema reaccional sem recirculação) em condições experimentais semelhantes.

Os sistemas reaccionais, à escala laboratorial, apresentaram uma elevada eficiência de captura para partículas finas de Ca(OH)_2 ($\geq 90\%$). Para a remoção do ácido verificou-se que os resultados experimentais obtidos são bastante dependentes das condições experimentais, tendo-se obtido elevadas eficiências para altas razões entre o caudal de reagente sólido e a concentração de ácido. A conversão do reagente sólido, relativamente ao reagente sólido alimentado ao sistema reaccional é, em média, inferior a 25%.

Para os sistemas reaccionais que integram reactores ciclone com o mesmo diâmetro interno da parte cilíndrica (RS_VHE 2 e Stairmand HE modificado), verificou-se que, estes apresentam, na presença de reacção, eficiências globais de captura de sólido equivalentes. No entanto, o sistema reaccional que incorpora o ciclone RS_VHE 2, ostenta menores quedas de pressão (cerca de 1/3). Isto é importante para o caso de *scale-up*. Relativamente à remoção do ácido e à conversão do reagente sólido, nas presentes condições experimentais, não se observaram diferenças significativas entre estes dois sistemas reaccionais. Entre sistemas reaccionais do mesmo tipo (ciclones de recirculação) verificou-se que o sistema que incorpora o ciclone RS_VHE de maiores dimensões (RS_VHE 2.6) apresenta eficiências de remoção do ácido e conversão do reagente sólido superiores, embora com uma perda significativa na eficiência global de captura do sólido. O incremento na eficiência de remoção do ácido e na conversão do reagente sólido é atribuído ao maior tempo de contacto entre o ácido e as partículas do reagente sólido.

Para a modelação do processo de lavagem a seco de gases ácidos nos sistemas reaccionais seleccionou-se o *Modified Grain Model* para descrever o comportamento do processo reaccional e considerou-se escoamento do tipo pistão, o qual foi aproximado por uma cascata de *N* RPA's em série, para descrever o escoamento das fases sólida e gasosa. Alguns dos parâmetros do modelo foram estimados por optimização tendo em consideração os resultados experimentais obtidos nos sistemas reaccionais. Verificou-se uma boa concordância entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo desenvolvido,

considerando que a resistência controlante é a difusão do reagente gasoso na camada de produto sólido formada.

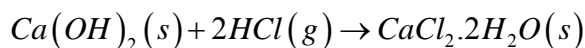
Como principal conclusão deste trabalho, demonstrou-se à escala laboratorial, que os ciclones de recirculação são um equipamento eficiente na lavagem a seco e despoeiramento, em simultâneo, de emissões gasosas contendo HCl. A confirmarem-se estes resultados à escala industrial, os ciclones de recirculação podem substituir com vantagem o equipamento tradicionalmente utilizado na lavagem de gases ácidos dado serem um equipamento económico, pouco espaçoso e eficiente.

Abstract

The main objective of this work is the experimental validation at laboratory-scale, of the simultaneous dry scrubbing of acid gases and dust (sorbent) removal using recirculating cyclones. Recirculating cyclones are made by combining a numerically optimized RS_VHE reverse-flow cyclone (reactor/collector) upstream from a straight-through cyclone (concentrator), promoting the partial recirculation of the gas and solids to the inlet of the RS_VHE cyclone by a venturi, blower or ejector. More specifically, the purification of gaseous emissions containing hydrogen chloride (HCl), by reaction with solid particles of hydrated lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) employing, as reaction chambers, two recirculating cyclones with different sized RS_VHE cyclones (0,020 and 0,026 m), was studied.

The experimental study was composed by two stages. In the first stage the experimental setup was designed and built. Some preliminary experiments were done in order to characterize the main components of the setup. In the second stage, the recirculating cyclones were characterized with and without the presence of reaction. A model was developed to simulate the dry scrubbing process of acid gases in cyclone reactors with and without recirculation.

An experimental study was carried out to evaluate the particles' collection efficiency and the grade efficiency curves of the recirculating cyclones in the absence of reaction. Using the recirculating cyclones as reactors, the influence of variables such as solids load, HCl concentration and gas contact time between acid gas and solid reactant particles, on acid gas removal efficiency and on solid's conversion, was studied for the non-catalytic gas-solid reaction



The obtained data in the recirculating cyclones were compared with results from a modified Stairmand HE cyclone, without recirculation, under similar operating conditions.

At laboratory-scale, the recirculating cyclones have shown a high efficiency for the capture of fine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles ($\geq 90\%$). Acid gas removal efficiencies are highly dependent on the experimental conditions, with high efficiency for high ratios between the amount of fresh $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and acid concentration. The solid's reactant conversions obtained, relative to the fresh feed at the inlet of the recirculating cyclone, were on the average lower than 25%.

Using cyclone reactors with equal internal diameter (RS_VHE 2 and modified Stairmand HE cyclone), in the presence of reaction, the particles' collection efficiency is similar in both cyclones. Nevertheless, the recirculating cyclone composed by the RS_VHE 2 design has significantly lower pressure drop (about 1/3). This is very important for scale-up purposes. With respect to acid gas removal and solid's reactant conversion, no significant differences between the two reaction chambers were observed. Within reaction chambers of the same type (recirculating cyclones) it was observed that the system with the largest RS_VHE cyclone (RS_VHE 2.6) has higher acid gas removal and solid's reactant conversion, but with a considerably lower particles' collection efficiency. The increased acid gas removal efficiency and solid conversion is due to the increased particle/gas contact time.

The reaction chambers were modeled using the *Modified Grain Model* in order to describe the reaction behavior and considering piston flow for the gaseous and solids phases, simulated by a cascade of N CSTRs. Some parameters of the model were obtained by optimization. A good agreement between experimental observations and simulated results was obtained, considering that the reaction is controlled by the diffusion of acid gas in the product layer.

As main conclusion of this work, it was proven at laboratory-scale, that the use of recirculating cyclones for gas cleaning in a dry scrubbing process is efficient both for the removal of acid gases and for the capture of solid particles. If the results are confirmed at industrial scale, the recirculating cyclones may replace the commonly used equipment for acid gas scrubbing, since this is a low cost technology, requires small space and is efficient.

Résumé

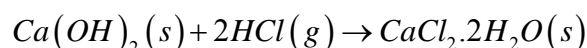
Le but principal de ce travail a été l'étude expérimentale, à échelle de laboratoire, de la viabilité d'application de cyclones de recirculation au lavage à sec et dépoussiérage simultanément avec des émissions gazeuses contenant des gaz acides.

Les cyclones de recirculation consistent à intégrer en série un cyclone RS_VHE (réacteur/collecteur) en aval d'un cyclone de pas simple (concentrateur), ou, au travers d'un venturi ou ventilateur, un courant de recirculation est établi vers l'entrée du cyclone RS_VHE. Plus exactement, il a été étudié la purification d'un courant gazeux contenant de l'acide chlorhydrique (HCl), par réaction avec des particules solides d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂). Comme système réactif ont été utilisés deux cyclones de recirculation qui diffèrent à peine l'un de l'autre dans les dimensions du cyclone RS_VHE (RS_VHE 2 et RS_VHE 2.6).

Expérimentalement, le travail développé s'est déroulé en deux phases. La première phase a été consacrée à la détermination des dimensions et au montage de l'installation expérimentale ainsi qu'à la réalisation d'essais préliminaires de caractérisation des principaux composants de l'installation.

La seconde phase a été consacrée à la caractérisation des systèmes réactifs avec et sans réaction. Ultérieurement un modèle pour la simulation de procédé de lavage à sec de gaz acides en réacteurs cyclone avec et sans recirculation a été développé.

L'étude du comportement des cyclones dans l'absence de réaction a inclus la détermination de l'efficacité fractionnelle de dépoussiérage. Comme réacteurs, des cyclones de recirculation, il a été étudié l'influence des variables - débit du réactif solide, concentration d'acide et temps moyen de contact entre le gaz et le réactif solide - dans l'efficacité de déplacement du HCl, ainsi que dans la conversion du réactif solide, lors de la réaction gaz-solide non catalytique:



Les résultats expérimentaux obtenus avec les cyclones de recirculation ont été comparés avec ceux obtenus dans un cyclone du type Stairmand HE modifié (système réactif sans recirculation) dans des conditions expérimentales semblables.

Les systèmes réactifs, à l'échelle laboratoriale, ont présenté une efficacité élevée de capture de particules fines ($\geq 90\%$). Pour l'élimination de l'acide, il a été vérifié que les résultats expérimentaux sont assez dépendants des conditions expérimentales, notamment l'obtention d'efficacités élevées pour les hauts rapports entre la charge de réactif solide et la concentration d'acide. La conversion de réactif solide, par rapport au réactif solide alimenté au système réactionnel est en moyenne inférieure à 25%.

Pour les systèmes réactifs qui intègrent des réacteurs cyclone de même diamètre interne (RS_VHE 2 et Stairmand HE modifié), il a été observé que ceux-ci présentent, en cas de réaction, des efficacités globales de capture de solide équivalentes. Néanmoins, le système réactif qui incorpore le cyclone RS_VHE 2, présente des chutes de pressions mineures (près de 1/3). Ceci est très important en cas de scale-up.

Relativement à l'élimination de l'acide et à la conversion du réactif solide, dans les conditions expérimentales actuelles, il n'a pas été observé de différences significatives entre les deux systèmes réactifs.

Entre systèmes réactifs de même type (cyclones de recirculation) il a été vérifié que le système qui incorpore le cyclone RS_VHE de plus grandes dimensions (RS_VHE 2.6) présente des efficacités supérieures d'élimination de l'acide et des conversions du réactif solides, quoique présentant une perte significative de l'efficacité globale de capture du solide. L'efficacité accrue de l'élimination de HCl et la conversion du solide est due aux plus grands temps de contact parmi l'acide et les particules de Ca(OH)₂.

Pour le modelage du procédé de lavage à sec de gaz acides dans les systèmes réactifs le *Modified Grain Model* a été choisi pour décrire le comportement du processus réactif et il a été considéré écoulement de type piston, lequel a été mis auprès d'une cascade de N RPA's en série, pour décrire le comportement de la phase solide et gazeuse. Certains paramètres du modèle ont été évalués par optimisation compte tenu des résultats obtenus dans les systèmes réactifs. Il a été observé une bonne conformité entre les résultats expérimentaux et les prévisions pour le modèle utilisé, en prenant en considération que la résistance de contrôle est la diffusion dans la couche de produit solide formée.

Comme principale conclusion à ce travail, il a été démontré qu'à l'échelle laboratoriale, que les cyclones de recirculation sont un équipement efficace pour le lavage à sec et le dépoussiérage, en simultanéité, d'émissions gazeuses contenant de l'HCl. Si ces résultats se confirment à échelle industrielle,

les cyclones de recirculation peuvent substituer avantageusement l'équipement traditionnellement utilisé dans le lavage de gaz acides étant donné qu'il s'agit d'un équipement économique, occupant peu d'espace et efficace.

Índice Resumido

AGRADECIMENTOS	IX	5 MODELAÇÃO DOS SISTEMAS REACIONAIS	121
RESUMO	XI	5.1 Revisão Bibliográfica	122
ABSTRACT	XIII	5.2 Aplicação do <i>Modified Grain Model</i>	127
RESUME	XV	6 CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO	169
ÍNDICE RESUMIDO	XVII	6.1 Conclusões	170
ÍNDICE GERAL	XIX	6.2 Trabalho Futuro	172
ÍNDICE DE FIGURAS	XXIII	REFERÊNCIAS	175
ÍNDICE DE TABELAS	XXV	APÊNDICES	187
NOMENCLATURA	XXVII	A. Ensaio preliminares	189
1 INTRODUÇÃO	37	B. Determinação da concentração de cloretos por titulação potenciométrica	197
1.1 Motivação	38	C. Teste F	203
1.2 Objectivos e contribuições originais	40	D. Resultados experimentais	207
1.3 Organização da tese	41	E. Caracterização do sistema reaccional	217
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43	F. Coeficiente de transferência de massa interna	223
2.1 Poluição atmosférica	44	G. Lei cinética	229
2.2 Lavagem de gases	47	H. Conversão máxima do reagente sólido	233
2.3 Legislação sobre a emissão de poluentes atmosféricos	60		
2.4 Ciclones	64		
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	73		
3.1 Especificações e configuração da instalação experimental	74		
3.2 Procedimento experimental	82		
3.3 Tratamento dos dados experimentais	86		
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	97		
4.1 Caracterização dos sistemas reaccionais na ausência de reacção	98		
4.2 Ensaio de remoção de HCl com Ca(OH) ₂	104		

Índice Geral

AGRADECIMENTOS	IX
RESUMO	XI
ABSTRACT.....	XIII
RESUME	XV
ÍNDICE RESUMIDO	XVII
ÍNDICE GERAL.....	XIX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XXIII
ÍNDICE DE TABELAS	XXV
NOMENCLATURA.....	XXVII
1 INTRODUÇÃO.....	37
1.1 Motivação.....	38
1.2 Objectivos e contribuições originais.....	40
1.3 Organização da tese	41
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
2.1 Poluição atmosférica.....	44
2.1.1 Redução da poluição atmosférica	44
2.1.1.1 Equipamentos de remoção de poluentes atmosféricos.....	45
2.1.1.1.1 Remoção de partículas	45
2.1.1.1.2 Remoção de poluentes gasosos	45
2.2 Lavagem de gases.....	47
2.2.1 Sistemas secos de lavagem de gases.....	47
2.2.1.1 Remoção de HCl em emissões gasosas.....	51
2.2.1.2 Remoção simultânea de HCl e SO ₂ em emissões gasosas	56
2.3 Legislação sobre a emissão de poluentes atmosféricos	60
2.4 Ciclones.....	64
2.4.1 Ciclone de fluxo invertido	64
2.4.2 Ciclones de recirculação	68
2.4.3 Reactores ciclone	70

3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	73
3.1	Especificações e configuração da instalação experimental	74
3.1.1	Correntes gasosas.....	75
3.1.1.1	Gases.....	75
3.1.1.2	Sistema de humidificação	76
3.1.1.3	Sistema de detecção de HCl à entrada e à saída do sistema reaccional	77
3.1.1.4	Sistema de aquisição de dados.....	78
3.1.2	Alimentação de partículas sólidas.....	78
3.1.3	O sistema reaccional	80
3.1.3.1	Ciclone concentrador	81
3.1.3.2	Reactor ciclone.....	81
3.2	Procedimento experimental	82
3.2.1	Caracterização dos sistemas reacionais na ausência de reacção	82
3.2.2	Ensaio de remoção de HCl com partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	83
3.3	Tratamento dos dados experimentais	86
3.3.1	Caracterização dos sistemas reacionais na ausência de reacção	86
3.3.1.1	Eficiência global de captura.....	86
3.3.1.2	Eficiência fraccional	87
3.3.2	Ensaio de remoção de HCl com $\text{Ca}(\text{OH})_2$	87
3.3.2.1	Determinação do caudal molar de HCl à entrada e à saída do sistema reaccional	87
3.3.2.2	Determinação das perdas de cloro no sistema reaccional	88
3.3.2.3	Determinação do caudal médio de reagente sólido à entrada do sistema reaccional.....	89
3.3.2.4	Determinação da eficiência global de captura de sólido na presença de reacção	91
3.3.2.4.1	Sistema reaccional.....	91
3.3.2.4.2	Reactor ciclone.....	92
3.3.2.5	Determinação da razão R/RE à entrada do sistema reaccional	93
3.3.2.6	Determinação da eficiência de remoção do HCl.....	93
3.3.2.7	Determinação da conversão do reagente sólido	95
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	97
4.1	Caracterização dos sistemas reacionais na ausência de reacção	98
4.1.1	Eficiência fraccional	98
4.1.2	Eficiência global de captura das partículas sólidas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	103
4.2	Ensaio de remoção de HCl com $\text{Ca}(\text{OH})_2$	104
4.2.1	Reprodutibilidade dos ensaios experimentais.....	104

4.2.2	Influência da presença de humidade no gás.....	107
4.2.3	Perdas de cloro no sistema reaccional	108
4.2.4	Eficiência global de captura das partículas de sólido na presença de reacção.....	108
4.2.5	Influência do caudal de sólido e da concentração de HCl	109
4.2.5.1	Eficiência de remoção do ácido	109
4.2.5.2	Conversão do reagente sólido	116
5	MODELAÇÃO DOS SISTEMAS REACCIONAIS.....	121
5.1	Revisão Bibliográfica	122
5.1.1	Modelação de reacções gás-sólido não-catalíticas.....	122
5.1.2	Modelação do processo de lavagem a seco de gases ácidos em reactores ciclone	125
5.2	Aplicação do <i>Modified Grain Model</i>	127
5.2.1	Descrição do modelo.....	129
5.2.1.1	Ciclones de recirculação	129
5.2.1.1.1	Ciclone RS_VHE	130
5.2.1.1.2	Ciclone Concentrador	139
5.2.1.2	Ciclones sem recirculação.....	141
5.2.2	Estimação dos parâmetros do modelo.....	144
5.2.2.1	Parâmetros da reacção.....	145
5.2.2.2	Parâmetros do reactor	146
5.2.2.2.1	Número de RPA's no reactor ciclone.....	146
5.2.2.2.2	Número de RPA's no ciclone concentrador.....	147
5.2.2.2.3	Fracção de sólido que é capturado entre RPA's e que fica indisponível para continuar a reagir	148
5.2.2.2.4	Fracção de recirculação de gás e de sólido nos ciclones de recirculação.....	148
5.2.2.2.5	Volume do reactor ciclone e do ciclone concentrador	149
5.2.2.2.6	Eficiência global de captura das partículas sólidas no sistema reaccional.....	149
5.2.2.2.7	Eficiência global de captura das partículas sólidas no reactor ciclone.....	149
5.2.2.3	Extracção dos parâmetros do modelo por optimização.....	150
5.2.3	Validação do modelo	158
5.2.4	Previsões do modelo para diferentes condições operacionais	164
5.2.4.1	Raio inicial dos grãos do reagente sólido.....	165
5.2.4.2	Concentração de ácido e caudal mássico de reagente sólido, à entrada do sistema reaccional	166
6	CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO.....	169
6.1	Conclusões	170

6.2 Trabalho Futuro.....	172
REFERÊNCIAS	175
APÊNDICES	187
A. Ensaio preliminar.....	189
A.1 Caracterização das correntes gasosas	189
A.1.1 Teor de humidade na corrente de N ₂	189
A.1.2 Caracterização da corrente de HCl	190
A.1.3 Determinação da fracção do caudal de gás à saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases	192
A.2 Caracterização da corrente de alimentação de reagente sólido ao sistema reaccional	192
A.2.1 Determinação da temperatura atingida no tubo de alimentação das partículas de reagente sólido ao sistema reaccional	193
A.2.2 Determinação da concentração e granulometria do reagente sólido alimentado ao sistema reaccional	194
B. Determinação da concentração de cloretos por titulação potenciométrica	197
B.1 Metodologia e resultados experimentais	197
C. Teste F	203
D. Resultados experimentais	207
D.1 Caracterização do sistema reaccional na ausência de reacção	207
D.2 Ensaio de remoção de HCl com Ca(OH) ₂	213
E. Caracterização do sistema reaccional.....	217
E.1 Determinação do volume útil dos sistemas para efeitos reaccionais	217
E.1.1 Reactor ciclone	217
E.1.2 Ciclone concentrador	218
E.1.3 Sistema reaccional	219
E.2 Determinação do tempo médio de residência do gás	219
E.2.1 Reactor ciclone	219
E.2.2 Ciclone concentrador	220
E.2.3 Sistema reaccional	220
F. Coeficiente de transferência de massa interna.....	223
G. Lei cinética.....	229
H. Conversão máxima do reagente sólido.....	233

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Esquema do ciclone de fluxo invertido e dimensões características.....	65
Figura 2.2 – Esquema do ciclone de recirculação mecânica	68
Figura 2.3 – Esquema do ciclone de recirculação electrostática	70
Figura 3.1 – Diagrama da instalação experimental	74
Figura 3.2 – Alimentador de poeiras Wright MK.2.....	79
Figura 3.3 – Ciclone de recirculação (CR 2).....	80
Figura 4.1 – Curvas de distribuição granulométrica da corrente média de entrada e de saída (CR 2 e CR 2.6).	99
Figura 4.2 – Curvas experimentais de eficiência fraccional no CR 2 e no CR 2.6	100
Figura 4.3 – Curvas de eficiência fraccional experimental e prevista pelo modelo de Salcedo <i>et al.</i> (2007), no CR 2 para $Q = 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$	101
Figura 4.4 – Eficiência global de captura de Ca(OH)_2 em função do caudal de N_2 (Q) no CR 2	102
Figura 4.5 – Comparação dos resultados experimentais (H^+ vs tempo, no absorvedor de gases à saída do sistema reaccional) no CR 2 e no CR 2.6	106
Figura 4.6 – Comparação dos resultados experimentais (H^+ vs tempo, no absorvedor de gases à saída do sistema reaccional) no St HE	106
Figura 4.7 – Evolução da quantidade de iões H^+ no absorvedor de gases à saída do CR 2 para diferentes valores de humidade relativa no sistema reaccional	107
Figura 4.8 – Eficiência de remoção do HCl vs R/RE no CR 2, CR 2.6 e St HE	110
Figura 4.9 – Eficiência de remoção do HCl vs R/RE para $C_{A_{ent.}}$ constante	114
Figura 4.10 – Eficiência de remoção do HCl vs R/RE para $W_{B_{ent.}}$ constante	114
Figura 4.11 – Eficiência de remoção do HCl vs R/RE nos sistemas reaccionais estudados	116
Figura 4.12 – Conversão do reagente sólido vs R/RE no CR 2, CR 2.6 e St HE	117
Figura 4.13 – Conversão do reagente sólido vs R/RE nos sistemas reaccionais estudados	118
Figura 4.14 – Conversão do reagente sólido nos sistemas reaccionais considerando como produto da reacção $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ca(OH)Cl	119
Figura 4.15 – Eficiência de remoção do HCl nos sistemas reaccionais considerando como produto da reacção $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ca(OH)Cl	120

Figura 5.1 – Variação dos parâmetros dif e f_{cap} com N_{rc}	156
Figura 5.2 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo para a eficiência de remoção do HCl	159
Figura 5.3 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo para a conversão do reagente sólido	160
Figura 5.4 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no CR2 para $C_{A_{ent.}} = (1,03 \pm 0,050) \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$	161
Figura 5.5 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no CR2.6 e $C_{A_{ent.}} = (1,78 \pm 0,050) \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$	161
Figura 5.6 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no St HE para $C_{A_{ent.}} = (1,23 \pm 0,037) \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$	162
Figura 5.7 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no CR2 para $W_{B_{ent.}} = (2,01 \pm 0,15) \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}$	162
Figura 5.8 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no CR2.6 para $W_{B_{ent.}} = (1,81 \pm 0,20) \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}$	163
Figura 5.9 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no St HE para $W_{B_{ent.}} = (2,01 \pm 0,31) \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}$	163
Figura 5.10 – Comparação dos sistemas reacionais com base nas previsões do modelo para $C_{A_{ent.}} = 1,35 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$	164
Figura 5.11 – Previsões do modelo para diferentes valores de R_g no CR 2.6	165
Figura 5.12 – Previsões do modelo para diferentes valores de $C_{A_{ent.}}$ no CR 2.6	166
Figura 5.13 – Previsões do modelo para diferentes valores de $W_{B_{ent.}}$ no CR 2.6	167
Figura A.1 – Humidade relativa na corrente humidificada a diferentes temperaturas e caudais de N_2	190
Figura A.2 – Curvas de distribuição granulométrica recorrendo ao granulómetro Grimm/Coulter obtidas à saída das cascatas de ciclones desaglomeradores A e E	196
Figura B.1 – Curva da titulação potenciométrica obtida para a fracção SR do ensaio CR _{2_3}	198
Figura C.1 – Exemplo de cálculo da aplicação do Teste F^* para a determinação do $(F_{A_{saí.}})$ no ensaio CR _{2.6_18}	205

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Principais Directivas Europeias sobre o ar	60
Tabela 2.2 – Legislação nacional referente ao ar atmosférico.....	62
Tabela 2.3 – Valores-limite médios diários para a emissão de poeiras para as instalações de combustão de co-incineração de resíduos.....	63
Tabela 4.1 – Condições experimentais utilizadas na determinação das eficiências fraccionais dos CR's.....	98
Tabela 4.2 – Caudal médio de sólido na corrente de entrada e de saída do CR 2 e respectiva eficiência global média de captura	101
Tabela 4.3 – Eficiências globais de captura de Ca(OH)_2 na ausência de reacção	103
Tabela 4.4 – Condições experimentais utilizadas nos ensaios de remoção de HCl com Ca(OH)_2	104
Tabela 4.5 – Condições operatórias referentes às experiências seleccionadas para avaliar a reprodutibilidade dos ensaios experimentais em cada sistema reaccional	105
Tabela 4.6 – Perdas de cloro nos sistemas reaccionais.....	108
Tabela 4.7 – Eficiências globais de captura de sólido na presença de reacção	109
Tabela 4.8 – Condições operatórias referentes às experiências seleccionadas para avaliar a influência de $W_{B_{ent.}}$ em cada sistema reaccional	112
Tabela 4.9 – Condições operatórias referentes às experiências seleccionadas para avaliar a influência de $C_{A_{ent.}}$ em cada sistema reaccional	113
Tabela 5.1 – Parâmetros do modelo	145
Tabela 5.2 – Parâmetros do sistema reaccional	146
Tabela 5.3 – Volume útil do reactor ciclone e do ciclone concentrador	149
Tabela 5.4 – Condições e resultados experimentais seleccionados para a extracção dos parâmetros por optimização	150
Tabela 5.5 – Análise dos parâmetros do modelo obtidos para as três optimizações iniciais.....	151
Tabela 5.6 – Análise aos parâmetros N_{rc} e N_{cc}	153
Tabela 5.7 – Análise do parâmetro f_{cap}	154
Tabela 5.8 – Reprodutibilidade do valor dos parâmetros obtidos por optimização	155
Tabela 5.9 – Valor dos parâmetros finais do modelo	157
Tabela A.1 – Resultados experimentais obtidos no estudo da corrente de HCl	191

Tabela A.2 – Resultados experimentais do estudo da temperatura atingida no tubo de alimentação de partículas ao sistema reaccional.....	193
Tabela A.3 – Configuração das cascatas de ciclones desaglomeradores estudadas	194
Tabela A.4 – Concentração média de partículas e mediana da corrente de saída das várias cascatas de ciclones desaglomeradores.....	195
Tabela B.1 – Principais resultados experimentais obtidos na determinação do teor em cloretos no CR 2 ...	200
Tabela B.2 – Principais resultados experimentais obtidos na determinação do teor em cloretos no CR 2.6	201
Tabela B.3 – Principais resultados experimentais obtidos na determinação do teor em cloretos no St HE..	203
Tabela D.1 – Distribuição granulométrica das correntes de entrada média e de saída no CR 2	207
Tabela D.2 – Eficiências fraccionais experimentais e teóricas no CR 2	209
Tabela D.3 – Distribuição granulométrica das correntes de entrada média e de saída e eficiências fraccionais no CR 2.6	211
Tabela D.4 – Principais resultados (experimentais e calculados) para os ensaios de remoção de HCl no CR 2	214
Tabela D.5 – Principais resultados (experimentais e calculados) para os ensaios de remoção de HCl no CR 2.6	215
Tabela D.6 – Principais resultados (experimentais e calculados) para os ensaios de remoção de HCl no St HE	216
Tabela E.1 – Volume útil e tempo médio de residência do gás nos sistemas reaccionais.....	221

Nomenclatura

Caracteres Romanos

Símbolo	Descrição	Unidades
$C_{A_{ent.}}$	Concentração de HCl na corrente gasosa à entrada do sistema reaccional	(mol m ⁻³)
$(C_{A_{ent.}})_{CC}$	Concentração de HCl na corrente gasosa à entrada do ciclone concentrador	(mol m ⁻³)
$(C_{A_{ent.}})_{RC}$	Concentração de HCl na corrente gasosa à entrada do reator ciclone	(mol m ⁻³)
C_{AgNO_3}	Concentração da solução padrão de AgNO ₃	(mol L ⁻¹)
$C_{A_{saí.}}$	Concentração de HCl na corrente gasosa à saída do sistema reaccional	(mol m ⁻³)
$(C_{A_{saí.}})_{CC}$	Concentração de HCl na corrente gasosa à saída do ciclone concentrador	(mol m ⁻³)
$(C_{A_{saí.}})_{RC}$	Concentração de HCl na corrente gasosa à saída do reator ciclone	(mol m ⁻³)
$C_{B_{ent.}}$	Concentração média de reagente sólido à entrada do sistema reaccional	(mg m ⁻³ N)
$C_{B_{saí.}}$	Concentração média de reagente sólido na corrente de saída dos ciclones desaglomeradores	(mg m ⁻³)
Cl_{rea}^-	Quantidade de ácido que reagiu originando o produto da reacção	(mol)
Cl_{SR}^-	Quantidade total de cloretos presente na fracção SR	(mol)
Cl_F^-	Quantidade total de cloretos presente na fracção F	(mol)
$(Cl_{SR+F}^-)_{exp.}$	Quantidade de cloretos presente na amostra de sólido recolhida nas fracções SR e F	(mol)
Cl_{F-SR}^-	Quantidade de cloretos removida no filtro	(mol)
d	Diâmetro das partículas do reagente sólido	(µm)
d_{50}	Mediana da distribuição granulométrica	(µm)
$d_{med.}$	Diâmetro médio das partículas do reagente sólido	(µm)

Símbolo	Descrição	Unidades
$(d_{ng_{ent.}})_{cc}$	Débito de reagente sólido (B) à entrada do ciclone concentrador	(grãos s^{-1})
$(d_{ng_{saí.}})_{cc}$	Débito de reagente sólido (B) à saída do ciclone concentrador	(grãos s^{-1})
$(d_{ng_{ent.}})_{rc}$	Débito de reagente sólido (B) à entrada do reactor ciclone	(grãos s^{-1})
$(d_{ng_{saí.}})_{rc}$	Débito de reagente sólido (B) à saída do reactor ciclone	(grãos s^{-1})
D	Diâmetro interno da parte cilíndrica do reactor ciclone	(m)
D^*	Diâmetro equivalente do reactor ciclone	(m)
D_{A/N_2}	Difusividade molecular da mistura gasosa (HCl/N_2)	($m^2 s^{-1}$)
D_{cc}	Diâmetro interno do ciclone concentrador	(m)
def	Difusividade efectiva do HCl nos poros das partículas do reagente sólido	($m^2 s^{-1}$)
dif	Difusividade efectiva do HCl na camada de produto sólido formada	($m^2 s^{-1}$)
D_{KA}	Difusividade de Knudsen do reagente gasoso (A)	($m^2 s^{-1}$)
F^*	Parâmetro estatístico	()
$F_{A_{ent.}}$	Caudal molar de HCl à entrada do sistema reaccional	(mol s^{-1})
$F_{A_{ent.}_{corr}}$	Caudal molar corrigido de HCl à entrada do sistema reaccional	(mol s^{-1})
$F_{A_{ent.}_{saí.}}$	Caudal molar de HCl na fracção da corrente de saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases, na ausência de reacção	(mol s^{-1})
$F_{A_{saí.}}$	Caudal molar de HCl na fracção da corrente de saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases, na presença de reacção	(mol s^{-1})
$F'_{A_{saí.}}$	Caudal molar de HCl à saída do sistema reaccional, na presença de reacção e que é enviado ao filtro	(mol s^{-1})
f_{cap}	Fracção de sólido que é capturado entre RPA's e que fica indisponível para continuar a reagir	()
$F_{Cl_{rea}^-}$	Caudal molar de HCl que reagiu originando o produto da reacção	(mol s^{-1})

Símbolo	Descrição	Unidades
$f.m.$	Fracção mássica	()
$f_{obj.}$	Função objectivo	()
$f_{r_{gás}}$	Fracção de recirculação de gás	()
$f_{r_{sól.}}$	Fracção de recirculação de sólido	()
H	Altura total do rector ciclone	(m)
H^+	Quantidade de iões H^+ presentes no absorvedor de gases	(mol)
H_{cc}	Comprimento total do ciclone concentrador	(m)
$H.R.$	Humidade relativa à entrada do sistema reaccional	(%)
$H.R._{ch}$	Humidade relativa da corrente gasosa humidificada	(%)
K	Resistência global do processo reaccional	(s m ⁻³)
k_s	Constante cinética da reacção química	(m s ⁻¹)
M_A	Massa molar do reagente gasoso (A)	(kg mol ⁻¹)
M_B	Massa molar do reagente sólido (B)	(kg mol ⁻¹)
$M_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}$	Massa molar do cloreto de cálcio dihidratado	(kg mol ⁻¹)
$m_{Ca(OH)_2}$	Massa de reagente sólido alimentada ao sistema reaccional	(kg)
$M_{Ca(OH)_2}$	Massa molar do hidróxido de cálcio	(kg mol ⁻¹)
$M_{Ca(OH)Cl}$	Massa molar do hidroxicloreto de cálcio	(kg mol ⁻¹)
$m_{sól._F}$	Massa total de sólido existente na fracção F	(g)
$m_{sól._SR}$	Massa total de sólido existente na fracção SR	(g)
$m_{sól._SR+F}$	Massa total de sólido existente nas fracções SR e F	(g)
$(m_{sól._SR+F})_{exp.}$	Massa da amostra de sólido recolhida (fracção SR e fracção F) no final de cada ensaio experimental	(g)
$m_{Ca(OH)_2_{SR+F}}$	Massa total de Ca(OH) ₂ nas fracções SR e F	(g)
$\dot{n}B_{ent.}$	Caudal molar de reagente sólido (B) à entrada do sistema reaccional	(mol s ⁻¹)
$\left(\dot{n}B_{ent.} \right)_{cc}$	Caudal molar de reagente sólido (B) à entrada do ciclone concentrador	(mol s ⁻¹)

Símbolo	Descrição	Unidades
$\left(\dot{n}B_{ent.} \right)_{rc}$	Caudal molar de reagente sólido (<i>B</i>) à entrada do rector ciclone	(mol s ⁻¹)
$\dot{n}B_{rea.}$	Caudal molar de reagente sólido (<i>B</i>) que reage em cada RPA	(mol s ⁻¹)
$\dot{n}B_{saí.}$	Caudal molar de reagente sólido (<i>B</i>) à saída do sistema reaccional	(mol s ⁻¹)
$\left(\dot{n}B_{saí.} \right)_{cc}$	Caudal molar de reagente sólido (<i>B</i>) à saída do ciclone concentrador	(mol s ⁻¹)
$\left(\dot{n}B_{saí.} \right)_{rc}$	Caudal molar de reagente sólido (<i>B</i>) à saída do rector ciclone	(mol s ⁻¹)
N_{cc}	Número de RPA's em série no ciclone concentrador	()
$N_{exp.}$	Número de dados experimentais	()
n_g	Quantidade de reagente sólido (<i>B</i>) disponível para a reacção por RPA	(grãos)
$\left(n_{g_{ent.}} \right)_{cc}$	Quantidade de reagente sólido (<i>B</i>) à entrada do ciclone concentrador	(grãos)
$\left(n_{g_{saí.}} \right)_{rc}$	Quantidade de reagente sólido (<i>B</i>) que escapa ao rector ciclone	(grãos)
np	Número de pontos a considerar na determinação do parâmetro F^*	()
N_{rc}	Número de RPA's em série no rector ciclone	()
P	Pressão total	(atm)
$Perdas_{Cl^-}$	Perdas de cloro no sistema reaccional	(%)
$P_{reg.}$	Posição do regulador de potência	(%)
Q	Caudal total de gás à entrada do sistema reaccional	(m ³ N s ⁻¹)
Q_{cc}	Caudal de gás à entrada do ciclone concentrador	(m ³ N s ⁻¹)
Q_{ch}	Caudal de gás na corrente humidificada	(m ³ N s ⁻¹)
$Q_{lav.}$	Caudal de gás à saída do sistema reaccional que é enviado ao absorvedor de gases	(m ³ N s ⁻¹)
Q_r	Caudal de gás que é recirculado ao ciclone RS_VHE	(m ³ N s ⁻¹)

Símbolo	Descrição	Unidades
Q_{rc}	Caudal de gás à entrada do reactor ciclone	($\text{m}^3 \text{N s}^{-1}$)
R	Razão entre as quantidades molares de reagente sólido e de reagente gasoso	($\text{mol}_{\text{Ca(OH)}_2} \text{mol}^{-1}_{\text{HCl}}$)
$-r_A$	Velocidade de desaparecimento do reagente gasoso (A)	(mol s^{-1})
$-r_B$	Velocidade de desaparecimento do reagente sólido (B)	(mol s^{-1})
R_c	Raio do <i>core</i> nos grãos ao longo do processo reaccional	(m)
$(R_c)_{cc}$	Raio do <i>core</i> nos grãos na corrente de saída do ciclone concentrador	(m)
RE	Razão estequiométrica entre as quantidades molares de reagente sólido e de reagente gasoso	($\text{mol}_{\text{Ca(OH)}_2} \text{mol}^{-1}_{\text{HCl}}$)
R_g	Raio inicial dos grãos	(m)
$(R_g)_{rc}$	Raio dos grãos à entrada do reactor ciclone	(m)
R_p	Raio das partículas	(m)
r_p	Raio dos poros ao longo do processo reaccional	(m)
r_{p0}	Raio inicial dos poros	(m)
R_r	Raio dos grãos ao longo do processo reaccional	(m)
t	Duração do ensaio experimental	(min.)
T	Temperatura absoluta	(K)
tr_{cc}	Tempo médio de residência do gás no ciclone concentrador	(s)
tr_{rc}	Tempo médio de residência do gás no reactor ciclone	(s)
tr_{SR}	Tempo médio de residência do gás no sistema reaccional	(s)
V_{cc}	Volume do ciclone concentrador	(m^3)
V_{rc}	Volume do reactor ciclone	(m^3)
V_{SR}	Volume do sistema reaccional	(m^3)
V_{AgNO_3}	Volume de solução padrão de AgNO_3	(mL)
$v_{ent.}$	Velocidade do gás à entrada do ciclone RS_VHE	(m s^{-1})
V_{toma}	Volume de toma da solução amostra utilizado na titulação potenciométrica	(mL)

Símbolo	Descrição	Unidades
$W_{B_{ent.}}$	Caudal mássico de reagente sólido (B) à entrada do sistema reaccional	(kg s ⁻¹)
$W_{B_{saí.}}$	Caudal mássico de reagente sólido (B) à saída do sistema reaccional	(kg s ⁻¹)
$W_{saí.}$	Caudal mássico de sólido à saída do sistema reaccional	(kg s ⁻¹)
X_{SR}	Conversão do reagente sólido, relativamente ao alimentado ao sistema reaccional e que ficou retido no sistema	(%)
$X_{SR_{tot.}}$	Conversão total do reagente sólido, relativamente ao alimentado ao sistema reaccional, no sistema	(%)
$X_{SR_{mod.}}$	Conversão do reagente sólido, relativamente ao alimentado ao sistema reaccional e que ficou retido no sistema prevista pelo modelo	(%)
X_F	Conversão do reagente sólido no filtro	(%)

Caracteres Gregos

Símbolo	Descrição	Unidades
α	Razão entre o volume molar do produto da reacção (D) e do reagente sólido (B)	()
$\alpha_{válv.}$	Fracção do caudal de gás à saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases	()
ε_s	Porosidade do reagente sólido ao longo da reacção	()
ε_{s_0}	Porosidade inicial do reagente sólido	()
$\eta_{capt.}$	Eficiência de captura de sólido entre RPA's	(%)
$(\eta_{capt.tot})_{rc}$	Eficiência global de captura das partículas sólidas no reactor ciclone	(%)
$(\eta_{capt.tot})_{SR}$	Eficiência global de captura das partículas sólidas no sistema reaccional	(%)
$\eta_{Ca(OH)_2}$	Eficiência global de captura de Ca(OH) ₂ no sistema reaccional, na ausência de reacção	(%)

Símbolo	Descrição	Unidades
$\eta_{Ca(OH)_2,d}$	Eficiência fraccional de captura de $Ca(OH)_2$ no sistema reaccional, na ausência de reacção	(%)
η_{CR}	Eficiência global de captura dos ciclones de recirculação	(%)
η_{cc}	Eficiência global de captura do ciclone concentrador	(%)
η_{rc}	Eficiência global de captura do reactor ciclone	(%)
$\eta_{f_{cap}}$	Eficiência de captura de sólido entre RPA's associada à fracção de sólido que fica indisponível para continuar a reagir	()
η_{HCl}	Eficiência de remoção do HCl no sistema reaccional e no filtro	(%)
$\eta_{HCl_{SR}}$	Eficiência de remoção do HCl no sistema reaccional	(%)
$\eta_{HCl_{SR-mod.}}$	Eficiência de remoção do HCl no sistema reaccional prevista pelo modelo	(%)
τ_{dif}	Constante de tempo associada a dif	(s)
τ_{k_s}	Constante de tempo associada a k_s	(s)
τ_s	Tortuosidade do reagente sólido ao longo da reacção	()
τ_{s_0}	Tortuosidade inicial do reagente sólido	()
ρ_B	Massa volúmica do reagente sólido	(kg m ⁻³)
σ_A	Diâmetro de colisão do reagente A	$\left(\begin{smallmatrix} \cdot \\ \text{Å} \end{smallmatrix} \right)$
σ_{A/N_2}	Diâmetro de colisão da mistura gasosa (HCl/N_2)	$\left(\begin{smallmatrix} \cdot \\ \text{Å} \end{smallmatrix} \right)$
σ_{N_2}	Diâmetro de colisão do N_2	$\left(\begin{smallmatrix} \cdot \\ \text{Å} \end{smallmatrix} \right)$
Ω	Integral de colisão	()

Índices

Símbolo	Descrição
abs.	Absoluta
c	<i>Core</i>
capt.	Capturada
cc	Ciclone concentrador
ch	Corrente de humidificação
corr.	Corrigido
d	Diâmetro das partículas
eb.	Ebulição
ent.	Entrada
exp.	Experimental
ext.	Exterior
F	Filtro
<i>i</i>	RPA
int.	Interior
lav.	Lavador de gases com câmara lateral
máx.	Máximo
méd.	Médio
mín.	Mínimo
mod.	Modelo
obj.	Objectivo
reg.	Regulador de potência
rc	Reactor ciclone
saí.	Saída
sol.	Sólidos
SR	Sistema reaccional

Acrónimos

Símbolo	Descrição
<i>A</i>	HCl
<i>a</i>	Coeficiente estequiométrico do HCl
<i>B</i>	Ca(OH) ₂
<i>b</i>	Coeficiente estequiométrico do Ca(OH) ₂
<i>BACT</i>	Melhor tecnologia disponível para o controlo de gases ácidos em grandes unidades
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
Ca(OH)Cl	Hidroxicloreto de cálcio
<i>CFB</i>	<i>Circulating Fluidized Bed Reactor</i>
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COV's	Compostos orgânicos voláteis
CR	Ciclone de recirculação
CR 2	Ciclone de recirculação que integra o ciclone RS_VHE com D= 2 cm
CR 2.6	Ciclone de recirculação que integra o ciclone RS_VHE com D= 2,6 cm
<i>D</i>	CaCl ₂ .2H ₂ O
<i>d</i>	Coeficiente estequiométrico do CaCl ₂ .2H ₂ O
DPS	Difusão na camada do produto sólido formado
<i>FGD</i>	<i>Flue Gas Desulfurization</i>
HCl	Ácido clorídrico ou cloreto de hidrogénio
HF	Fluoreto de hidrogénio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfureto de hidrogénio
MSGGA	Minlp Salcedo-Gonçalves-Azevedo Algorithm
N	Pressão e temperatura normais (273K e 1 atm)
N ₂	Azoto
NaHCO ₃	Hidrogenocarbonato de sódio
O ₂	Oxigénio
PCBs	Bifenilpoliclorados

Símbolo	Descrição
PVC	Plícloreto de vinila
RP	Reactor Pistão
RPA	Reactor Perfeitamente Agitado
RQ	Reacção química
RS_VHE	Ciclone de fluxo invertido de muito elevada eficiência
RS_VHE 2	Ciclone de fluxo invertido de muito elevada eficiência com D= 2 cm
RS_VHE 2.6	Ciclone de fluxo invertido de muito elevada eficiência com D= 2,6 cm
SO ₂	Dióxido de enxofre
St HE	Ciclone Stairmand de elevada eficiência
<i>USEPA</i>	Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos
<i>TGA</i>	Análise Termogravimétrica
<i>XRD</i>	Dispersão de Raios-X

1

Introdução

Neste capítulo introdutório é efectuado o enquadramento do problema em análise. Nesse sentido apresentam-se as motivações que impulsionaram o trabalho, os objectivos, as contribuições originais desta dissertação e a respectiva organização.

1.1 Motivação

A protecção e preservação do meio ambiente são factores chave na qualidade de vida tanto das actuais como das futuras gerações. O desafio que se coloca é o de garantir um equilíbrio entre estes factores, mantendo um desenvolvimento económico contínuo e sustentável a longo prazo. Cada vez mais os governos são forçados a definir regulações mais rigorosas, obrigando as indústrias a maiores esforços económicos. Assim, deverá ser realizado investimento no desenvolvimento de novas tecnologias alternativas de forma a permitir que as indústrias cumpram com os novos padrões ambientais.

A incineração de resíduos sólidos (urbanos, perigosos, industriais,...) e a combustão de certos combustíveis fósseis (carvão, biomassa,...) são normalmente prejudiciais para o meio ambiente dado que estas produzem quantidades consideráveis de poluentes atmosféricos (gases ácidos, CO, COV's, metais pesados, partículas,...) os quais são fontes locais e globais de poluição ambiental (Bodéan e Deniard, 2003; Chiang *et al.*, 2003; Koch *et al.*, 2005; Verdone e Filippis, 2006).

Os gases ácidos, nomeadamente o HCl, os SO_x, os NO_x e o HF, são nefastos não só para o meio ambiente, dado que são a principal causa das chuvas ácidas e de nevoeiros fotoquímicos (*fog*), como também para a vida humana causando problemas no aparelho respiratório e cardiovascular, assim como nas mucosas oculares (Mura e Lallai, 1994; Chiang *et al.*, 2003).

Os processos mais usuais para a remoção de gases ácidos em emissões gasosas, recorrendo a compostos alcalinos, são normalmente classificados como húmidos, semi-secos ou secos. Os processos mais frequentemente utilizados para a lavagem de gases ácidos são os sistemas húmidos (Niessen, 2002; Verdone e Fillipis, 2006). No entanto, estes processos têm vindo progressivamente a ser substituídos pelos secos e semi-secos dado que estes últimos, não só eliminam alguns dos problemas verificados nos sistemas húmidos, como são de fácil implementação e operacionalidade, apresentam menores custos e necessitam de menores áreas (Chisholm e Rochelle, 2000; Verdone e Fillipis, 2006). Nestes processos de lavagem, como reagente sólido, são usualmente utilizados compostos de cálcio (Ca(OH)₂, CaCO₃, CaO) devido ao seu baixo custo e à sua elevada eficácia (Heap, 1996; Stein *et al.*, 2002; Chiang *et al.*, 2003; Fujita *et al.*, 2003; Chin *et al.*, 2005a). No entanto, estes processos necessitam de ser melhorados dado que apresentam baixa conversão para o reagente sólido (≈25%), essencialmente devido ao baixo tempo de contacto entre o reagente sólido e os gases ácidos, e consequentemente, geram quantidades consideráveis de resíduos sólidos (Chin *et al.*, 2005a,b). O incremento da conversão do reagente sólido, que se encontra já parcialmente

convertido, poderá ser conseguido através da re-injecção deste no sistema reaccional (Heap, 1996; Garea *et al.*, 2001) ou por substituição por outros reagentes sólidos que permitam elevadas eficiências de remoção (Shemwell *et al.*, 2001; Verdone e Filippis, 2006).

Nos processos de lavagem a seco os gases ácidos são removidos por adsorção e/ou reacção química à superfície e/ou no interior das partículas do reagente sólido obtendo-se um produto sólido. O produto sólido formado é posteriormente removido da emissão gasosa recorrendo-se normalmente a um filtro de mangas ou a um precipitador electrostático. A realização da lavagem a seco e da remoção das partículas sólidas recorrendo a um único equipamento apresenta vantagens significativas quer a nível económico quer a nível operacional. Tal é possível recorrendo a um ciclone.

Os ciclones são despoeiradores gás-sólido de baixo custo de investimento e de manutenção, sendo robustos mesmo quando operam em condições de elevadas carga de sólido, temperaturas e pressões. O ciclone de fluxo invertido com entrada tangencial é o mais comum a nível industrial (Salcedo e Cândido, 2001; Kim *et al.*, 2002), tendo-se confirmado em estudos recentes que é possível desenvolver ciclones de fluxo invertido com elevado desempenho através de optimização numérica (Ravi *et al.*, 2000; Salcedo e Cândido, 2001; Salcedo *et al.*, 2004). Assim, uma nova geometria, denominada RS_VHE, foi identificada e patenteada (Salcedo *et al.*, 2004). Esta geometria revelou à escala laboratorial, piloto e industrial uma clara superioridade, quando aplicada como despoeirador, relativamente à observada com ciclones de fluxo invertido tradicionais, por exemplo, Stairmand HE (Salcedo e Cândido, 2001; Salcedo e Pinho, 2003; Salcedo *et al.*, 2004). Posteriormente, e integrando a geometria RS_VHE, foram desenvolvidos os ciclones de recirculação mecânica, os quais, mais recentemente, passaram a integrar a recirculação electrostática. Os ciclones de recirculação são constituídos por um ciclone de fluxo invertido de elevada eficiência (colector), por exemplo do tipo RS_VHE, seguido de um ciclone de passo simples (concentrador) sendo a recirculação parcial do gás e de sólido ao colector assegurada por um venturi (escala laboratorial) ou por um ventilador (escala piloto e industrial). Estes ciclones foram testados à escala laboratorial, piloto e industrial, como despoeiradores, tendo conseguido em determinadas circunstâncias obter eficiências de captura de partículas sólidas equivalentes às encontradas em filtros de mangas (Salcedo e Pinho, 2003; Salcedo *et al.*, 2004, 2007). Alguns estudos provaram que os ciclones são ainda bons reactores gás-sólido (Li, 1988; Lédé, 2000; Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001).

A aplicação de ciclones de fluxo invertido, nomeadamente de um ciclone Stairmand HE modificado, à escala laboratorial, na lavagem a seco de uma corrente gasosa contendo HCl e usando como reagente sólido partículas finas de Ca(OH)_2 revelou ser adequada para a purificação de gases

contendo HCl tendo-se atingido elevadas eficiências de remoção do ácido. No entanto, verificou-se uma baixa conversão do reagente sólido, assim como a necessidade de se recorrer a um despoeirador após o reactor ciclone (Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001).

Tendo em consideração que os ciclones de recirculação não só apresentam a possibilidade de se efectuar a recirculação parcial do reagente sólido, já parcialmente convertido, como têm uma eficiência de captura das partículas sólidas superior à verificada nos ciclones tradicionais de fluxo invertido, surgiu a motivação do presente trabalho de aplicação de ciclones de recirculação à lavagem de gases ácidos.

1.2 Objectivos e contribuições originais

O principal objectivo deste trabalho foi o estudo, à escala laboratorial, da aplicação de ciclones de recirculação (sistema reaccional) à lavagem a seco de gases ácidos (HCl) com injeção de partículas finas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Assim, numa primeira fase, efectuou-se a caracterização o mais completa possível do comportamento do sistema reaccional no que diz respeito às eficiências de captura das partículas sólidas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na ausência de reacção (ausência de HCl) e, numa segunda fase, a caracterização do mesmo baseada nas eficiências de remoção do HCl e na conversão do reagente sólido em função de duas das variáveis operatórias (quantidade de reagente sólido injectada e quantidade de ácido alimentada). A gama de condições operatórias seleccionada para este estudo foram as baixas temperaturas e altos teores de humidade do gás. Por fim, seguiu-se uma fase de modelação que incluiu o desenvolvimento de um modelo para a lavagem de gases ácidos em ciclones com e sem recirculação, permitindo aprofundar o conhecimento sobre os fenómenos básicos envolvidos, assim como ajudar numa futura extrapolação para situações de relevância industrial.

Os objectivos foram atingidos com sucesso, e tendo-se constatado que o tempo de contacto entre o gás e as partículas de reagente sólido era um factor chave nestes processos, procedeu-se à respectiva validação experimental. Para tal, efectuou-se o dimensionamento e a construção de um novo ciclone de recirculação, apenas diferindo nas dimensões do ciclone colector (RS_VHE), procedendo-se à sua caracterização na ausência e na presença de reacção.

As principais contribuições originais deste trabalho são:

1) A demonstração, à escala laboratorial, de que os ciclones de recirculação são um equipamento eficiente na lavagem a seco e despoeiramento, em simultâneo, de correntes gasosas contendo HCl quando se aplicam baixas temperaturas ($\approx 53^{\circ}\text{C}$), humidades relativas da ordem dos 9% e tempos médios de residência do gás no reactor ciclone da ordem dos centésimos de segundo.

2) A constatação de que o tempo de contacto entre o gás e o reagente sólido, tal como para outros sistemas reaccionais, assim como o teor de humidade do gás, são variáveis operatórias fundamentais na eficácia dos processos de lavagem a seco de gases ácidos quando aplicado como sistema reaccional ciclones de recirculação.

3) O desenvolvimento e aplicação de uma ferramenta para a modelação do processo reaccional em ciclones com e sem recirculação, por aplicação do *Modified Grain Model* para descrever o comportamento do processo reaccional e considerando escoamento do tipo pistão (aproximado por uma cascata de N RPA's em série) para descrever o comportamento das fases sólida e gasosa no sistema reaccional, a qual demonstrou um bom desempenho para os sistemas reaccionais estudados.

4) A conclusão de que o ciclone concentrador apesar de não ser o reactor principal, sendo este o ciclone RS_VHE, também contribui para o sistema reaccional e não deve ser desprezado.

1.3 Organização da tese

O presente trabalho apresenta seis capítulos e oito apêndices. No seguimento deste primeiro capítulo introdutório apresenta-se uma breve revisão do estado da arte destacando-se os principais conceitos relativos à poluição atmosférica, à lavagem de gases ácidos e à legislação sobre a emissão de poluentes atmosféricos, assim como aos ciclones não só quando aplicados como despoeiradores mas também como reactores.

No terceiro capítulo efectua-se uma descrição de todos os componentes da instalação laboratorial, dos procedimentos seguidos na realização dos ensaios experimentais de caracterização do sistema reaccional na ausência de reacção e, posteriormente, de remoção de HCl gasoso com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido e da metodologia seguida no tratamento dos resultados experimentais.

No quarto capítulo apresentam-se os principais resultados experimentais obtidos laboratorialmente nos ensaios realizados para a caracterização dos sistemas reaccionais, na ausência de reacção e na remoção de HCl na presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido.

A modelação dos sistemas reaccionais é abordada no capítulo cinco, o qual se inicia com uma breve revisão bibliográfica sobre as reacções gás-sólido não catalíticas e sobre os modelos que têm sido propostos para descrever estas reacções. Segue-se uma descrição do modelo seleccionado (*Modified Grain Model*) para a modelação do processo de lavagem a seco de gases ácidos em reactores ciclone, com e sem recirculação, e a estimação de alguns dos parâmetros do modelo por optimização. Por fim, é validado o modelo e analisadas as previsões do mesmo para diferentes condições operacionais.

No último capítulo, são apresentadas as principais conclusões, assim como as perspectivas de trabalho futuro.

Neste capítulo apresenta-se uma breve revisão bibliográfica dos assuntos mais relevantes para o presente estudo.

Inicialmente faz-se uma introdução ao tema poluição atmosférica referindo-se alguns meios para a sua redução/eliminação, assim como as possíveis formas de controlo dos poluentes.

É efectuada uma abordagem sobre a lavagem de gases, referindo-se os principais métodos utilizados e as respectivas vantagens e desvantagens, destacando-se a aplicação dos processos de lavagem a seco na remoção de gases ácidos, em especial, o HCl.

Faz-se ainda uma revisão dos principais conceitos relativos à legislação sobre a emissão de poluentes atmosféricos. Por fim, aborda-se o tema ciclones, focando os princípios de funcionamento, as suas propriedades como despoeiradores e diversas teorias existentes para prever o seu comportamento, assim como referência a alguns estudos sobre a utilização de ciclones como reactores.

2.1 Poluição atmosférica

O desenvolvimento galopante das indústrias e o crescimento demográfico nas cidades tem originado um não menos veloz crescimento da emissão de poluentes atmosféricos.

A poluição atmosférica pode ser definida como a introdução na atmosfera de qualquer matéria ou energia, em quantidades e duração suficientemente elevadas que proporcionam efeitos nefastos na saúde e na qualidade de vida das espécies animais e vegetais, assim como nos materiais expostos ao ar. Os poluentes entram na atmosfera através de fontes naturais ou pela actividade humana.

As principais fontes de emissão de poluentes atmosféricos podem ser classificadas de acordo com o tipo de fonte (natural ou artificial), a quantidade e a distribuição espacial (pontual, múltipla ou em linha) e o tipo de emissões. Também podem ser classificados tendo por base se originam gases (gases ácidos, CO, COV's,...) ou partículas (fumos, poeiras) ou ambas. Os diversos efeitos da poluição atmosférica podem manifestar-se nos seres humanos, nos animais, nas plantas, nos materiais ou originar alterações climáticas (chuvas ácidas, nevoeiros fotoquímicos e aquecimento global). Os efeitos deste tipo de poluição podem ser classificados considerando o tipo de efeito (perdas estéticas, perdas económicas, desconforto pessoal e efeitos na saúde e bem-estar) e identificando-se os potenciais poluentes que o originam, ou considerando o poluente e listar os efeitos provocados por este (Liu e Lipták, 1999).

As maiores fontes de poluentes atmosféricos são os processos de combustão/incineração, os veículos motorizados, os materiais processados e as indústrias petroquímicas (Dorf, 2005).

2.1.1 Redução da poluição atmosférica

A redução da poluição atmosférica envolve o uso de processos, práticas ou produtos que permitam reduzir ou eliminar a geração e/ou a toxicidade dos poluentes e dos resíduos obtidos (Ghassemi, 2002), como por exemplo (Liu e Lipták, 1999):

- Alterações ao nível dos processos industriais;
- Adopção de políticas ambientais;
- Alterações do estilo de vida;
- Tratamento das emissões que contém os poluentes.

A nível dos processos industriais a prevenção da poluição atmosférica apresenta várias alternativas que genericamente se baseiam em (Liu e Lipták, 1999; Ghassemi, 2002):

- Seleccionar processos que não incluam o poluente ou os seus precursores;
- Operar o processo de forma a minimizar a geração do poluente;
- Substituir o processo por outro que não origine o poluente;
- Diminuir o consumo dos produtos para os quais o seu fabrico origina o poluente;
- Remover o poluente do efluente do processo.

Embora a modificação do processo ou do equipamento sejam genericamente as alternativas preferidas para a redução/eliminação das emissões poluentes, alguma forma de controlo é necessária antes de as emissões serem enviadas para o meio ambiente (Goodfellow e Tahti, 2001).

2.1.1.1 Equipamentos de remoção de poluentes atmosféricos

A selecção do equipamento para controlo/remoção dos poluentes atmosféricos é complexa pois depende de vários factores (Niessen, 2002), como por exemplo, da eficiência de remoção do poluente, dos custos associados (de investimento, de operação e de manutenção do equipamento), da compatibilidade com a legislação de emissões em vigor, assim como com outros regulamentos (ruído, odores).

2.1.1.1.1 Remoção de partículas

A escolha do equipamento de controlo das partículas depende essencialmente das características das partículas que se pretende remover, tais como: o estado físico (sólida, líquida), a distribuição de tamanhos, a densidade, a porosidade e a forma geométrica (esferas, placas, fibras) (Liu e Lipták, 1999). O equipamento de controlo pode ser classificado em três categorias (Liu e Lipták, 1999):

- Colectores gravitacionais ou inerciais;
 - Colectores a seco e a húmido;
 - Câmaras de sedimentação gravítica;
 - Ciclones.
- Precipitadores electrostáticos (seco ou a húmido);
- Filtros de mangas.

2.1.1.1.2 Remoção de poluentes gasosos

A remoção dos poluentes gasosos em emissões gasosas pode ser efectuada por (Liu e Lipták, 1999; Goodfellow e Tahti, 2001):

- Separação físico-química;
- Destruição térmica (combustão térmica/incineração e queima em fachos);
- Biofiltração.

As diferentes tecnologias podem ser usadas separadamente ou combinadas, como por exemplo separação físico-química seguida de destruição térmica.

Separação físico-química

A remoção dos poluentes gasosos, recorrendo à separação físico-química, é normalmente realizada por um ou pela combinação dos seguintes métodos/processos (Dorf, 2005; Liu e Lipták, 1999):

- Absorção;
- Adsorção;
- Condensação;
- Conversão química.

A escolha do método depende essencialmente das propriedades químicas e físicas do poluente (pressão de vapor, reactividade química, toxicidade, solubilidade, inflamabilidade, corrosibilidade) (Dorf, 2005) e das condições (temperatura, pressão, volume e concentração) sob as quais o poluente é tratado (Liu e Lipták, 1999). O método seleccionado para a remoção de um poluente não deverá incrementar a poluição noutro sector do meio ambiente (Liu e Lipták, 1999).

Nos casos em que os poluentes apresentam baixas pressões de vapor a condensação é efectiva para a remoção duma parte significativa do vapor (Liu e Lipták, 1999). A adsorção é um processo de separação baseado na capacidade de um dado adsorvente para remover um poluente no estado gasoso ou de vapor de uma corrente gasosa. É particularmente apropriada quando os poluentes são não combustíveis, insolúveis em líquidos ou estão presentes em concentrações diluídas, sendo o carvão activado o adsorvente mais frequentemente usado (Liu e Lipták, 1999). A conversão química (oxidação térmica/catalítica ou redução selectiva catalítica/não catalítica) dos poluentes em compostos inofensivos é usualmente aplicada no tratamento das emissões que contêm NO_x e COV's (Liu e Lipták, 1999). A absorção é uma operação básica de engenharia e é uma das técnicas mais bem estabelecidas na lavagem de gases em emissões gasosas (Liu e Lipták, 1999).

2.2 Lavagem de gases

A lavagem de gases é um processo de remoção de um ou mais componentes numa mistura gasosa. Envolve o contacto do poluente gasoso com um líquido (sistemas húmidos) ou com um sólido (sistemas secos) ou com as partículas resultantes da evaporação da água de uma solução contendo estas (sistemas semi-secos) (Zhan, 1999; Liu e Lipták, 1999; Colls, 2002). Os sistemas mais frequentemente utilizados para a lavagem de gases ácidos são os sistemas húmidos, e dentro destes as torres de chuveiro, podendo o contacto entre o líquido e o gás ser efectuado em co-corrente, contra-corrente ou corrente cruzada (Niessen, 2002).

Os sistemas a húmido apresentam frequentemente eficiências de remoção elevadas, para certos poluentes gasosos (gases ácidos), podendo-se atingir remoções da ordem dos 99,9%, e superiores às verificadas nos sistemas secos ou semi-secos (Colls, 2002; Schnelle e Brown, 2002). No entanto, originam um efluente líquido que necessitará de tratamento e eliminação, apresentam situações de corrosão problemáticas embora com solução, geram uma pluma de vapor e frequentemente apresentam consideráveis problemas de operacionalidade e manutenção (Niessen, 2002; Chin *et al.*, 2005b).

Nos sistemas semi-secos é injectado, sob a forma de uma névoa, uma solução ou dispersão líquida contendo o reagente num absorvedor do tipo secador de pulverização onde ocorrerá então o contacto com o gás a purificar. A reacção química ocorre pelo menos parcialmente na fase líquida, mas a temperatura e o tempo de residência são seleccionados de modo a que os resíduos resultantes possam ser removidos da corrente gasosa no estado sólido (Niessen, 2002; Stein *et al.*, 2002). Com os sistemas semi-secos é possível obter eficiências de remoção muito próximas das conseguidas nos sistemas húmidos, apesar de normalmente ser necessário um maior consumo de reagente sólido (Fonseca, 1999; Stein *et al.*, 2002). Estes métodos quando comparados com os métodos secos apresentam uma complexidade superior em termos operacionais e necessitam de equipamento adicional (Chin *et al.*, 2005b).

2.2.1 Sistemas secos de lavagem de gases

A lavagem de gases recorrendo a sistemas secos data dos anos 60 (Heap, 1996; Niessen, 2002) tendo sofrido avanços significativos desde os finais dos anos 80 (Golesworthy, 1999). A Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (*USEPA*) considerou a lavagem de gases, por

aplicação de métodos secos, como a melhor tecnologia disponível (*BACT*) para o controlo de gases ácidos em grandes unidades (Zhan, 1999).

Esta técnica baseia-se no princípio simples de injectar o reagente sólido finamente dividido, normalmente um composto alcalino, directamente no gás a purificar (Zhan, 1999) ocorrendo então uma reacção do tipo gás-sólido na superfície e/ou no interior das partículas do reagente sólido.

Os parâmetros que afectam a eficiência de remoção e a conversão do reagente sólido são: a temperatura no ponto de injeção do reagente sólido, a sua quantidade e as características (porosidade, tamanho das partículas e área superficial), a humidade relativa, o tempo de contacto entre o reagente sólido e o poluente a remover e a concentração do poluente (Shemwell *et al.*, 2000; Niessen, 2002; Verdone e Filippis, 2004; Liu, 2005).

Os resíduos produzidos aquando da aplicação de sistemas de lavagem a seco encontram-se no estado sólido, sendo então necessário proceder à remoção destes na corrente gasosa purificada. O sistema de despoeiramento, que se encontrará instalado a jusante do sistema de lavagem do gás, encarregar-se-á de remover as partículas sólidas resultantes (normalmente apenas parcialmente convertidas). Usualmente é utilizado como sistema de despoeiramento um filtro de mangas ou um precipitador electrostático. Uma melhoria em termos de eficiência de remoção dos gases (cerca de 15 a 20% da remoção do poluente ocorre no bolo filtrante) (Niessen, 2002) e da conversão do reagente sólido são conseguidas quando o despoeirador seleccionado é um filtro de mangas, uma vez que o contacto entre o gás e o reagente sólido continua neste e, consequentemente, o tempo de reacção é superior (Jozewicz *et al.*, 1990; Chisholm e Rochelle, 1999; Zhan, 1999; Shemwell *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2002b; Tseng *et al.*, 2002; Niessen, 2002).

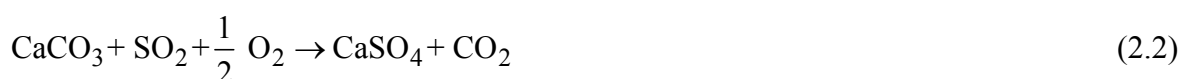
Os métodos a seco eliminam alguns dos problemas verificados nos sistemas a húmido (por exemplo: a existência de um resíduo líquido para tratar, a corrosão, a formação da pluma de vapor) e semi-secos (entupimento dos dispersores de distribuição da suspensão de reagente sólido), para além de serem relativamente simples em termos de implementação e de operacionalidade, apresentarem menor custo de implementação e necessitarem de menores áreas (Chisholm e Rochelle, 1999, 2000). No entanto, também apresentam limitações, as quais estão associadas ao facto do tempo de contacto entre as fases (gás/sólido) ser muito curto (na ordem dos segundos ou até inferior) e em alguns casos verificar-se o bloqueio da estrutura porosa do reagente sólido pelo produto sólido formado durante a reacção, levando a que a conversão do reagente sólido seja baixa ($\approx 25\%$) (Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001; Chin *et al.*, 2005a,b), sendo por isso necessário alimentar quantidades de reagente sólido significativamente superiores às estabelecidas pela estequiometria da reacção (Niessen, 2002).

A reutilização do reagente sólido, já parcialmente convertido e que foi capturado no sistema de despoeiramento, na etapa de lavagem do gás aumenta significativamente o desempenho deste tipo de processos. Quando comparados com os sistemas de lavagem a seco tradicionais, os processos com reutilização de sólido apresentam sistematicamente eficiências de remoção superiores, associadas a menores consumos de reagente fresco (Heap, 1996; Neathery, 1996; Garea *et al.*, 2001; Schnelle e Brown, 2002). Um exemplo é o sistema denominado por *CFB* (*Circulating Fluidized Bed Reactor*) onde a corrente gasosa a purificar passa através de um leito fluidizado composto por reagente sólido fresco, reagente parcialmente convertido e cinzas volantes. Este sistema de lavagem a seco apresenta duas vantagens: elevada recirculação do sólido permitindo um tempo de contacto gás/reagente sólido superior, assim como um aumento da concentração de reagente sólido (Mao *et al.*, 2004). Um outro sistema onde também foram alcançados avanços importantes baseou-se na introdução de um reactor (coluna vertical na base da qual existe uma constrição do tipo venturi) a montante do sistema de despoeiramento, tendo como objectivo promover a mistura homogénea das partículas do reagente sólido com o gás, assim como aumentar o tempo de contacto entre eles. Neste reactor é efectuada a injeção de reagente sólido fresco, assim como de sólido (constituído por considerável quantidade de reagente sólido parcialmente convertido) recolhido no sistema de despoeiramento (Heap, 1996).

Na última década, a aplicação de um ciclone de fluxo invertido (Stairmand HE modificado) como reactor na lavagem a seco de uma corrente gasosa contendo HCl demonstrou ser uma técnica não só inovadora à data como promissora, uma vez que permitiu fazer em simultâneo e com elevada eficiência, a lavagem de gases ácidos e a remoção das partículas sólidas (Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001).

Os gases que normalmente são removidos por aplicação de métodos de lavagem a seco são os gases ácidos nomeadamente, HCl, SO₂, H₂S e HF (Heap, 1996; Colls, 2002; Stein *et al.*, 2002; Liu, 2005).

Os reagentes mais utilizados nos processos de lavagem de gases ácidos são os compostos de cálcio, nomeadamente CaCO₃, CaO e Ca(OH)₂, devido à sua comprovada eficácia neste tipo de tratamento e ao baixo custo que lhes está associado (Mura e Lallai, 1994; Heap, 1996; Stein *et al.*, 2002; Verdone e Filippis, 2004). As principais reacções que ocorrem nestes processos de lavagem, para os gases ácidos HCl e SO₂, são as seguintes (Chisholm e Rochelle, 1999; Liu *et al.*, 2002b):





A injeção de reagente sólido alcalino pode ser efectuada a altas (800-1200 °C) temperaturas, directamente no forno de combustão/incineração, a moderadas (500-600 °C) ou a baixas (< 150 °C). Quando efectuada a baixas temperaturas o reagente sólido é injectado na tubagem condutora ao equipamento de controlo de partículas, sendo importante garantir uma elevada humidade relativa do gás e a sua temperatura próxima da temperatura de saturação (Golesworthy, 1999; Zhan, 1999; Niessen, 2002; Verdone e Filippis, 2004).

O recurso a compostos de sódio, especialmente NaHCO_3 , para a lavagem de gases tem vindo a demonstrar ser uma alternativa aos compostos de cálcio, uma vez que se consegue alcançar eficiências de remoção elevadas (na ordem dos 90%) com baixas razões reagente sólido/reagente gasoso (Niessen, 2002), assim como a redução parcial dos NO_x (Verdone e Filippis, 2004). No entanto, os custos associados a estes reagentes são mais elevados, cerca de três vezes superiores, (Verdone e Filippis, 2006), assim como a temperatura de operação requerida e o resíduo final obtido apresenta uma maior dificuldade de tratamento e deposição final devido à presença de sais de sódio solúveis (Heap, 1996; Zhan, 1999; Niessen, 2002; Schnelle e Brown, 2002). Yassin *et al.* (2007) estudaram o efeito da substituição de Ca(OH)_2 por NaHCO_3 na eficiência de remoção de HCl e de SO_2 , para uma unidade de combustão de grande capacidade (34 MW) e concluíram que, embora o custo por unidade de massa associado ao NaHCO_3 seja superior ao do Ca(OH)_2 , o NaHCO_3 é mais eficiente sendo necessário uma menor quantidade de reagente sólido e, consequentemente, torna-se economicamente mais atractiva a remoção destes poluentes com NaHCO_3 .

2.2.1.1 Remoção de HCl em emissões gasosas

A eficácia do processo de lavagem de HCl com compostos de cálcio é influenciada, para além da temperatura, da humidade relativa e do tempo de reacção, por vários factores associados quer à fase gasosa (composição da mistura gasosa, caudal de gás, concentração de HCl) quer ao reagente sólido (composição, porosidade, diâmetro das partículas e área superficial) (Partanen *et al.*, 2005a; Bhaskar *et al.*, 2002).

Para os tradicionais compostos de cálcio (Ca(OH)_2 , CaCO_3 , CaO) vários estudos foram realizados aplicando médias e/ou altas temperaturas, à escala laboratorial, para emissões gasosas contendo HCl. Recorrendo a reactores de leito fixo e para CaCO_3/CaO , foi estudada a influência das condições operatórias, nomeadamente da temperatura (Mura e Lallai, 1994, 1992; Li *et al.*, 2000), do caudal de gás (Bhaskar *et al.*, 2002; Akosman e Walters, 2003), da concentração de HCl (Bhaskar *et al.*, 2002), do tamanho das partículas do reagente sólido (Mura e Lallai, 1994, 1992; Bhaskar *et al.*, 2002) e da quantidade de reagente sólido (Akosman e Walters, 2003) na conversão do reagente sólido e por vezes na remoção do HCl.

Bie *et al.* (2005) estudaram, num reactor de leito fluidizado, a reacção de CaO com HCl variando a concentração de HCl entre 2158 e 2236 mg m^{-3} , a temperatura entre 500 e 800 °C e o tempo de reacção entre 5 e 40 minutos. Verificaram que a conversão do CaO aumenta com o aumento da temperatura. Estes autores recorrendo à Análise por Dispersão de Raios-X (XRD) e por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) explicaram os mecanismos de formação do produto da reacção (CaCl_2).

Diversos estudos foram efectuados por Análise Termogravimétrica (TGA), com o objectivo de avaliar a influência que a temperatura (Daoudi e Walters, 1991a; Yan *et al.*, 2003; Partanen *et al.*, 2005a), as características do reagente sólido, nomeadamente composição (Partanen *et al.*, 2005a), tamanho (Daoudi e Walters, 1991a,b; Yan *et al.*, 2003; Partanen *et al.*, 2005a) e área superficial das partículas (Yan *et al.*, 2003) e a concentração de HCl, assim como a composição da emissão gasosa (presença de O_2 , CO_2 , H_2O) (Partanen *et al.*, 2005a), podem ter na absorção de HCl nos compostos de cálcio quando é usado como reagente sólido Ca(OH)_2 (Yan *et al.*, 2003) ou CaCO_3 (Daoudi e Walters, 1991a,b; Partanen *et al.*, 2005a).

Shemwell *et al.* (2001) efectuaram um estudo, à escala laboratorial, numa fornalha tendo por objectivo a remoção de HCl, a altas temperaturas (600-1000 °C) e para baixos tempos de residência do gás (≈ 1 s), pelo CaO ou pelo CaCO_3 . A eficiência máxima de remoção de HCl (76%) foi atingida com CaO para a temperatura mínima (600 °C), passando a ser de 54% para o CaCO_3

quando a temperatura é da ordem dos 800 °C. A conversão do reagente sólido foi da ordem dos 20% independentemente da temperatura e do reagente sólido ser CaO ou CaCO₃.

Liu (2005) avaliou, à escala laboratorial, a eficiência de remoção do HCl num secador de pulverização com Ca(OH)₂ para temperaturas entre 200 e 300 °C e concentrações de HCl de 150 a 500 ppm em presença de 6% de O₂ e 20% de humidade relativa. Para tempos de residência do gás inferiores a 5 s verificou que a eficiência de remoção do HCl não apresentava uma variação significativa com a variação da temperatura nem com a concentração de HCl. Para o mesmo sistema reaccional, Liu *et al.* (2002b) verificaram que concentrações de HCl entre 500 e 2000 ppm não afectavam a eficiência de remoção do HCl sendo esta eficiência superior a 98% para uma humidade relativa de 45%.

Foram efectuados vários trabalhos laboratoriais tendo por finalidade não só avaliar a cinética e os mecanismos da reacção, como também o desempenho dos processos de lavagem de gases, tendo por base a eficiência de remoção do ácido e a conversão do reagente sólido alcançadas, em reactores de leito fixo (Jozewicz *et al.*, 1990; Weinell *et al.*, 1992; Gullet *et al.*, 1992; Jozewicz e Gullet, 1995; Wang *et al.*, 1996; Chisholm e Rochelle, 1999; Zhan, 1999; Fonseca *et al.*, 2003), ou recorrendo a um reactor ciclone (Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001). Estes trabalhos foram realizados aplicando médias/baixas temperaturas na lavagem de HCl com os tradicionais compostos de cálcio (Ca(OH)₂; CaCO₃, CaO).

Fonseca (1999) e Fonseca *et al.* (2001) conseguiram atingir elevadas remoções (>95%) de HCl, num reactor ciclone à escala laboratorial, para quantidades de reagente sólido alimentado (Ca(OH)₂) correspondente a 2 ou 3 vezes a quantidade estequiométrica e para tempos de residência do gás muito baixos (ordem dos centésimos de segundo). Concluíram que o reactor ciclone é adequado para a purificação de gases contendo HCl, permitindo fazer em simultâneo e com elevada eficiência a lavagem do gás e a remoção das partículas sólidas.

Startin *et al.* (1993) estudaram, à escala piloto, o desempenho de um filtro de mangas na lavagem de gases ácidos quando se aplica lavagem a seco, de uma emissão contendo HCl por injeção directa do reagente sólido na tubagem condutora ao equipamento de despoeiramento a diferentes temperaturas (130-210 °C) e concentrações de HCl (50-1050 mg m⁻³). Verificaram que se atingem eficiências de remoção de HCl mais elevadas a temperaturas inferiores a 170°C, e quando se injectam partículas sólidas de Ca(OH)₂ em presença de humidade no gás. Estes autores observaram ainda um aumento nas eficiências de remoção com a quantidade de Ca(OH)₂ alimentada até ao valor correspondente a cerca de 10 vezes a quantidade estequiométrica, a partir do

qual quase não se detectaram melhorias. As eficiências de remoção de HCl obtidas por estes autores são superiores a 90%.

Os estudos relativos à lavagem de gases contendo HCl, através da adição de partículas sólidas de compostos de cálcio, revelam que a conversão destes reagentes aumenta com a temperatura na gama das médias/altas temperaturas (Daoudi e Walters, 1991a; Gullet *et al.*, 1992; Weinell *et al.*, 1992; Mura e Lallai, 1992, 1994; Wang *et al.*, 1996; Li *et al.*, 2000; Bhaskar *et al.*, 2002; Yan *et al.*, 2003; Akosman e Walters, 2003; Partanen *et al.*, 2005a) e que para temperaturas baixas (<150°C) a conversão mais elevada para o reagente sólido é obtida na presença de elevada concentração de humidade no gás (Jozewicz *et al.*, 1990; Weinell *et al.*, 1992; Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001; Chisholm e Rochelle, 1999; Zhan, 1999).

Para temperaturas inferiores a 150 °C e na ausência de humidade do gás, a conversão do reagente sólido é, nas condições testadas, inferior a 10% (Weinell *et al.*, 1992; Jozewicz e Gullet, 1995; Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001) e inferior a 30% na presença de humidade (Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001), revelando uma fraca utilização deste reagente, o que pode tornar economicamente inviável a utilização deste sistema para purificação de emissões gasosas contendo HCl. De uma forma generalizada a diminuição do tamanho das partículas e o aumento da sua área superficial permite incrementar a conversão do reagente sólido (Daoudi e Walters, 1991b; Mura e Lallai, 1992, 1994; Wang *et al.*, 1996; Zhan, 1999; Bhaskar *et al.*, 2002; Yan *et al.*, 2003; Partanen *et al.*, 2005a). No entanto, Weinell *et al.* (1992) e Gullet *et al.* (1992) referem que variando os diâmetros médios das partículas de reagente sólido entre 2 e 20 µm (Weinell *et al.*, 1992) ou entre 3 e 59 µm (Gullet *et al.*, 1992), e a área superficial específica inicial das partículas entre 9 e 20 m² g⁻¹ (Weinell *et al.*, 1992) ou entre 5 e 40 m² g⁻¹ (Gullet *et al.*, 1992), não se detectaram diferenças significativas na conversão do reagente sólido obtida.

Relativamente à influência da concentração de HCl na conversão do reagente sólido, generalizadamente, verificou-se que o aumento da concentração de ácido incrementa a conversão do reagente sólido (Daoudi e Walters, 1991a; Gullet *et al.*, 1992; Chisholm e Rochelle, 1999; Zhan, 1999). No entanto, este comportamento poderá não se verificar, ou não ser tão evidenciado, em situações de altas concentrações e consideráveis tempos de reacção, essencialmente devido ao bloqueio dos poros do reagente sólido (Chisholm e Rochelle, 1999; Yan *et al.*, 2003).

A influência do caudal de gás na conversão do reagente sólido deverá ser abordada tendo em conta não, só o tempo de residência do gás, que normalmente diminui com o aumento do caudal de gás, e consequentemente, diminui a conversão do reagente sólido (Bhaskar *et al.*, 2002), como também os fenómenos reaccionais envolvidos (em termos de resistência à transferência de massa)

pois a transferência de massa externa das partículas está directamente relacionada com o caudal de gás (em geral o coeficiente de transferência de massa externa aumenta com o aumento da velocidade do gás) (Akosman e Walters, 2003; Yan *et al.*, 2003).

A eficiência de remoção de HCl é incrementada quer com o aumento da temperatura quer com o aumento da quantidade de reagente sólido alimentada quando é utilizado como reagente sólido CaCO_3 e temperaturas compreendidas entre 400 e 600 °C (Akosman e Walters, 2003).

O conhecimento dos produtos da reacção é um dos principais factores nos processos de lavagem de gases com compostos sólidos dado que a determinação, com rigor, da conversão do reagente sólido está directamente relacionada com o produto da reacção obtido ou considerado, sendo, por sua vez, a conversão um dos factores chave nos custos operatórios associados às unidades de lavagem de gases (Partanen *et al.*, 2005b; Yan *et al.*, 2003). Na literatura encontram-se alguns trabalhos (Jozewicz e Gullet, 1995; Allal *et al.*, 1998; Yan *et al.*, 2003; Bausach *et al.*, 2004; Partanen *et al.*, 2005b) cujo principal objectivo foi a caracterização dos produtos de reacção quando se seleccionam os processos de lavagem, a seco e semi-seco, de gases contendo HCl com compostos de cálcio (CaO , CaCO_3 , Ca(OH)_2) para diferentes condições experimentais (temperatura, concentração, tempo de residência do gás, tipo de reagente sólido).

Em princípio, o Ca(OH)Cl é o produto primário/inicial da reacção, que em presença de HCl poderá continuar a reagir originando então a formação de $\text{CaCl}_2/\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Jozewicz e Gullet, 1995; Yan *et al.*, 2003; Bausach *et al.*, 2004; Partanen *et al.*, 2005b). Assim, o incremento do tempo de residência do gás é um dos factores que favorecerá a formação de CaCl_2 como constataram Partanen *et al.* (2005b) para altas temperaturas (650 e 850 °C) e altas concentrações de HCl (2000 ppm), por XRD, que quando o tempo de reacção passava de 10 para 150 minutos, o produto inicial da reacção era Ca(OH)Cl e o final era CaCl_2 independentemente do reagente sólido usado ser CaO ou CaCO_3 . Tendo em consideração que nos processos reais de lavagem de gases em emissões gasosas o tempo de residência do gás é normalmente muito baixo, é lícito considerar que o produto da reacção seja Ca(OH)Cl (Yan *et al.*, 2003). A mesma conclusão foi encontrada por Chin *et al.* (2005b) para o sistema $\text{Ca(OH)}_2/\text{HCl}$ recorrendo a cálculos termodinâmicos (energia livre de Gibbs) ao verificarem, com base nos valores obtidos, que esta reacção tem uma forte tendência para formar Ca(OH)Cl . Relativamente à influência do reagente sólido no produto da reacção obtido, tudo indica que a posterior conversão de Ca(OH)Cl a CaCl_2 só é viável se se verificar a ausência de reagente sólido (Allal *et al.*, 1998), ou quando este se encontra inacessível devido à formação de Ca(OH)Cl . Esta situação é favorecida quando se tem alta temperatura, elevada concentração de HCl, assim como alta conversão do reagente sólido (Bausach *et al.*, 2004). Perante isto, para baixas

temperaturas e concentração de HCl o produto da reacção de Ca(OH)_2 com HCl é muito provavelmente Ca(OH)Cl (Bausach *et al.*, 2004). No entanto, para a temperatura de 500 ° C, concentração de HCl de 5000 ppm e tempos de reacção de 30 s, Gullet *et al.* (1992), obtiveram como produtos da reacção de CaO com HCl: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaClOH e Ca(ClO)_2 em que o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se apresentava em maior percentagem (58% em massa). Num reactor ciclone, aplicando baixa temperatura (50° C) e tempos de residência do gás da ordem dos 30 ms, Fonseca (1999) identificou como produto da reacção uma mistura de Ca(OH)_2 não convertido e de $\text{Ca(OH)Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, independentemente de se verificar a presença ou ausência de humidade na corrente gasosa a tratar. Diferentes autores consideram que o produto sólido da reacção é apenas $\text{CaCl}_2/\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gullet *et al.*, 1992; Weinell *et al.*, 1992; Mura e Lallai, 1994; Duo *et al.*, 1994; 1995; Wang *et al.*, 1996; Fonseca, 1999; Chisholm e Rochelle, 1999; Lawrence e Bu, 2000; Fonseca *et al.*, 2001; 2003; Liu *et al.*, 2002b; Bie *et al.*, 2005).

Pelo exposto, pode-se concluir que os principais produtos da reacção de HCl com compostos alcalinos de cálcio são $\text{CaCl}_2/\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ca(OH)Cl , ou ambos dependendo das condições operatórias (Yan *et al.*, 2003; Bausach *et al.*, 2004; Partanen *et al.*, 2005b), e uma vez que a determinação da conversão do reagente sólido é dependente do produto da reacção, ter-se-á conversões significativamente superiores quando o produto da reacção considerado é Ca(OH)Cl (Jozewicz e Gullet, 1995; Yan *et al.*, 2003).

Nas últimas duas décadas foram desenvolvidos alguns trabalhos, à escala laboratorial e para médias/altas temperaturas ($T > 400$ °C), tendo por objectivo estudar a viabilidade de remover HCl gasoso quando são utilizados como reagente sólido, outros compostos que não os tradicionais compostos de cálcio, nomeadamente:

- Distintos tipos de silicatos de cálcio tendo sido obtidos por reacção de Ca(OH)_2 e três tipos de sílica (Cain, 1993);
- Diferentes compostos de Cálcio/Magnésio ($\text{CaMg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6$) e Cálcio/Orgânicos (Ca(CHOO)_2 , $\text{Ca(C}_2\text{H}_5\text{COO)}_2$) (Shemwell *et al.*, 2001);
- Compostos essencialmente constituídos por Cálcio/Alumínio/Silicatos denominados por Hydrogrossular [$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$] (Fujita *et al.*, 2001, 2003) ou Hydrogarnet [$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$] (Fujita *et al.*, 2002);
- Compostos sólidos constituídos por diferentes quantidades de metais alcalinos, alcalino terrosos (NaHCO_3 , CaCO_3 , Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 ,...) e $\alpha\text{-Al}_2\text{SO}_3$ (Dou *et al.*, 2001, 2002, 2003);

- Óxidos de ferro (FeO_3) ou carbonato de potássio (K_2CO_3) (Bhaskar *et al.*, 2002);
- Reagentes sólidos contendo diferentes quantidades de reagentes alcalinos (NaHCO_3 , CaCO_3 , Ca(OH)_2 , MgO , Na_2CO_3 e minerais naturais) (Li *et al.*, 2004);
- Compostos de sódio (Na_2CO_3 , NaHCO_3) (Duo *et al.*, 1996; Verdone e Filippis, 2004, 2006; Yassin *et al.*, 2007).

Para baixas temperaturas (120 °C) Rappold e Luft (1999) efectuaram, à escala piloto, estudos preliminares de remoção de HCl com MgO tendo por finalidade a sua posterior integração num processo de remoção de SO_2 e NO_x (*BF- Uhde Process*), enquanto Chisholm e Rochelle (2000) estudaram num reactor de leito fixo, à escala laboratorial, a influência das condições experimentais (humidade relativa, concentração de HCl e tempo de reacção) na absorção de HCl em silicatos de cálcio $[(\text{CaO})(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z]$.

Tendo por base a formação e consequente remoção de HCl nos processos de incineração de resíduos sólidos, Wey *et al.* (2001) estudaram, recorrendo a um incinerador de leito fluidizado à escala laboratorial e para diferentes temperaturas (600-800 °C), a influência da presença de diferentes aditivos (Ca(OH)_2 , CaO , CaCO_3 , Mg(OH)_2) no resíduo a incinerar (PVC, NaCl, pequenas partículas de madeira, papel, ...) na formação e controlo do HCl. Para as condições testadas, concluíram que o PVC apresenta um potencial superior na formação de HCl e que a emissão de HCl aumenta com o aumento da temperatura. A presença de aditivos no resíduo a incinerar diminui a emissão de HCl e, dentro da gama de aditivos testados, os compostos de cálcio apresentam melhor desempenho no controlo de HCl que o Mg(OH)_2 , sendo o CaO o composto de cálcio que apresentou melhores resultados.

2.2.1.2 Remoção simultânea de HCl e SO_2 em emissões gasosas

A principal aplicação dos métodos de lavagem de gases tem sido a dessulfurização (*FGD*), ou seja, a redução de SO_2 nas emissões gasosas. São numerosos os estudos publicados relativos à dessulfurização de gases através de métodos de lavagem a seco e semi-seco utilizando compostos de cálcio como reagente alcalino (Rice e Bond, 1990; Neathery, 1996; Ma *et al.*, 2000b; Ma *et al.*, 2001; Ollero *et al.*, 2001; Gutiérrez *et al.*, 2002; Cheng *et al.*, 2003; Pandey *et al.*, 2005; Hu *et al.*, 2006; Siagi *et al.*, 2007; Renedo e Fernández, 2008).

À escala laboratorial, diversos estudos demonstraram que os processos secos ou semi-secos de dessulfurização com Ca(OH)_2 são favorecidos (incremento na remoção de SO_2) quando o HCl se encontra presente em baixas concentrações (<500 ppm) ou quando é adicionado CaCl_2 ao reagente sólido (Jozewicz *et al.*, 1990; Matsukata *et al.*, 1996; Chisholm e Rochelle, 1999; Lawrence e Bu,

2000; Liu *et al.*, 2002a,b; Stein *et al.*, 2002; Liu, 2005; Chin *et al.*, 2005b) embora, normalmente, a influência do CaCl_2 seja menos significativa quando comparada com a presença de HCl (Liu *et al.*, 2002a,b; Liu, 2005). No entanto, a presença de SO_2 nos processos de remoção de HCl não tem efeito significativo na eficiência de remoção do HCl , assim como na conversão do reagente sólido (Jozewicz *et al.*, 1990; Chisholm e Rochelle, 1999).

A remoção simultânea de dois ou mais gases ácidos, através de sistemas de lavagem a seco e semi-seco recorrendo a reagentes alcalinos tem sido alvo de estudo ao longo dos anos. Assim, vários trabalhos foram desenvolvidos, não só recorrendo a Ca(OH)_2 , como a outros compostos de cálcio (Ca(OH)_2 /surfactantes, CaO , CaO /carvão activado (com e sem tratamento químico), CaCO_3 , $[(\text{CaO})(\text{SiO}_2)]$, compostos de Ca/Mg /orgânicos), óxidos metálicos (CuO , Fe_2O_3 , V_2O_5 com carvão activado) e a compostos de sódio (NaHCO_3). Estes estudos abordaram a influência da presença de outros gases (H_2O , CO_2 , O_2 , NO_x) na remoção simultânea de HCl e de SO_2 (Jozewicz *et al.*, 1990; Chisholm e Rochelle, 1999, 2000; Lawrence e Bu, 2000; Shemwell *et al.*, 2000; Tseng *et al.*, 2002, 2003; Chiang *et al.*, 2003; Verdone e Filippis, 2004; Chin *et al.*, 2005a,b; Partanen *et al.*, 2005c).

Recorrendo a técnicas *XRD*, foram identificados como produtos da reacção do HCl com Ca(OH)_2 na presença de SO_2 , uma mistura de CaSO_3 , $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , CaCl_2 e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Liu *et al.*, 2002b) e na presença de SO_2 e de CO_2 , uma mistura contendo Ca(OH)Cl , CaCO_3 , $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Chin *et al.*, 2005a). Dependendo da concentração de SO_2 (1000 ppm) poderá ser identificado Ca(OH)_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e principalmente Ca(OH)Cl que com o aumento da concentração de SO_2 (1600 ppm) desaparece, assim como o Ca(OH)_2 sendo então o produto maioritário $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e algum $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (Chin *et al.*, 2005b).

Recorrendo ainda à caracterização por *XRD* e com a finalidade de identificar e quantificar os produtos da reacção, foram analisadas amostras dos produtos sólidos obtidos nas unidades de tratamento de gases originados em diferentes incineradores de resíduos sólidos municipais, de vários países da União Europeia (Forestier e Libourel, 1998; Ecke *et al.*, 2002; Bodéan e Deniard, 2003), que aplicam no tratamento dos seus efluentes processos de lavagem com Ca(OH)_2 , método predominante adoptado na Europa (Bodéan e Deniard, 2003).

Forestier e Libourel (1998) nas amostras recolhidas em duas estações de incineração em França, verificaram a presença de $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (correspondia a cerca de 50% em massa do resíduo sólido) e vários sais (NaCl , KCl , CaSO_4 e CaCO_3). Estes autores, concluíram que a concentração dos poluentes nos produtos obtidos na incineração dos resíduos são dependentes não só da composição dos resíduos sólidos que sofreram a incineração, como também da distribuição de tamanhos das partículas e do método de tratamento seleccionado para o tratamento do efluente

gasoso originário na incineração. Ecke *et al.* (2002) identificaram Ca(OH)Cl , CaSO_4 , CaSiO_4 , Ca(OH)_2 , KCl , NaCl e $\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como produtos da reacção de neutralização dos poluentes gasosos numa unidade de incineração da Suécia. Um ano mais tarde, Bodénan e Deniard (2003) verificaram que, em 13 amostras recolhidas em diferentes incineradores Europeus, há uma alta concordância em termos da natureza química das fases identificadas embora para as diferentes amostras existam diferenças em termos de origem, tipo de tratamento, método de remoção dos produtos sólidos da emissão gasosa e tipo de Ca(OH)_2 usado. Assim, as principais fontes cristalinas identificadas foram NaCl , KCl , CaSO_4 , Ca(OH)_2 , CaCO_3 e Ca(OH)Cl , sendo este último a principal fase contendo Cl. Segundo estes autores, o Ca(OH)Cl desenvolve-se durante o processo de neutralização do HCl com excesso de Ca(OH)_2 em detrimento da formação de CaCl_2 .

As principais fontes de emissões gasosas de HCl e SO_2 são os incineradores de resíduos sólidos urbanos e hospitalares e os processos de queima de combustíveis fósseis (Mura e Lallai, 1994; Duo *et al.*, 1995; Chisholm e Rochelle, 2000; Stein *et al.*, 2002; Verdone e Filippis, 2004), assim como alguns processos térmicos industriais (Spooren *et al.*, 2006). Os resíduos sólidos que, quando incinerados, mais contribuem para a emissão de HCl e SO_2 são os compostos clorados, orgânicos e inorgânicos (PVC, PCBs, KCl , NaCl ,...) (Mercader, 2005; Ting *et al.*, 2008), os combustíveis e os resíduos que incorporam enxofre (Mercader, 2005). Os valores típicos de concentração dos gases ácidos nos efluentes gasosos das principais fontes de emissão destes gases, podem ser de ≈ 10 ppm (Kiil *et al.*, 2002) ou entre 400 e 2000 ppm para o HCl , e entre 500 e 2000 ppm ou de 150 a 600 ppm para o SO_2 , dependendo da fonte ser um processo de queima de combustíveis fósseis ou um incinerador de resíduos sólidos urbanos e hospitalares, respectivamente (Mura e Lallai, 1994; Zhan, 1999; Kiil *et al.*, 2002; Mercader, 2005; Chin *et al.*, 2005b; Spooren *et al.*, 2006).

O processo de incineração baseia-se essencialmente na queima dos resíduos a altas temperaturas (acima dos 1000 °C) e apresenta essencialmente três grandes vantagens: conduz a uma considerável redução de massa (cerca de 70%) e de volume (cerca de 90%), permite o aproveitamento energético dos resíduos (Colls, 2002) e destrói os agentes patogénicos presentes nestes (Forestier e Libourel, 1998). No entanto, a incineração poderá não ser um método satisfatório dado que origina resíduos sólidos (escórias e cinzas volantes), cerca de 27% em massa (Forestier e Libourel, 1998), e gasosos (gases ácidos, NO_x , metais pesados, dioxinas/furanos, COV's,...), cerca de 70% em massa (Forestier e Libourel, 1998) em quantidades que não só poluem o meio ambiente (o ar, a água e o solo) como têm efeitos nocivos na saúde humana, sendo então necessário proceder ao seu tratamento/eliminação (Colls, 2002; Quina *et al.*, 2007). Os gases e as cinzas volantes são

normalmente neutralizados, e para isso passam através de um reactor de absorção, onde é adicionado leite de cal e carvão activado com o fim de neutralizar os gases ácidos (HCl, HF, SO₂,...) e de remover outros elementos/compostos que eventualmente se encontrem na fase gasosa (mercúrio, chumbo, dioxinas/furanos). Os gases são posteriormente enviados a um filtro de mangas para remover as partículas existentes na corrente gasosa. Os resíduos obtidos do tratamento da fase gasosa (cerca de 3% em massa) (Forestier e Libourel, 1998) e as escórias, após tratamento adequado (solidificação/estabilização), são depositados em aterros (Quina *et al.*, 2007).

A melhor solução continua a ser prevenir a produção de resíduos e reintroduzi-los no ciclo dos produtos através da reciclagem dos respectivos componentes, sempre que existam soluções ecológicas e economicamente viáveis.

A União Europeia estabelece medidas (Directiva nº 2000/76/CE) destinadas a prevenir ou reduzir, na medida do possível, a poluição do ar, da água e do solo causada pela incineração e co-incineração de resíduos, assim como os riscos para a saúde humana daí resultantes.

2.3 Legislação sobre a emissão de poluentes atmosféricos

A partir do início dos anos 70, a Europa comprometeu-se firmemente a defender o ambiente: a protecção da qualidade do ar e da água, a preservação dos recursos e da biodiversidade, a gestão dos resíduos e das actividades com impacte nefasto são alguns dos domínios da acção europeia, quer ao nível dos Estados-Membros quer ao nível internacional.

Assim, a política da União Europeia em matéria de ambiente, fundada no artigo 174.º do Tratado que institui a Comunidade Europeia, tem por objectivo garantir o desenvolvimento sustentável do modelo de sociedade europeu e baseia-se na convicção de que normas ambientais elevadas estimulam a inovação e as oportunidades de investimento, e que as políticas económicas, industrial, social e ambiental devem estar estreitamente integradas.

Na Tabela 2.1 apresenta-se um breve resumo das principais Directivas Europeias para o ambiente no que se refere ao ar.

Tabela 2.1 – Principais Directivas Europeias sobre o ar

Descritor	Tema	Directiva nº
Qualidade do ar ambiente		2008/50/CE de 21 de Maio
Fontes de emissão estacionárias	Prevenção e controlo integrados da poluição	2008/1/ CE de 15 de Janeiro
	Unidades de combustão de elevada capacidade	2001/80/ CE de 23 de Outubro Alterada pela Directiva nº 2006/105/CE
	Unidades de incineração de resíduos	2000/76/ CE de 4 de Dezembro
	Compostos orgânicos voláteis (COV's)	1999/13/CE de 11 de Março Alterada pela Directiva nº 2004/42/CE
Estabelecimento de valores limite nacionais de emissão de determinados poluentes atmosféricos		2001/81/ CE de 23 de Outubro Alterada pela Directiva nº 2006/105/CE
Transportes e Ambiente	Qualidade do combustível automóvel	2003/17/ CE de 3 de Março

A nível nacional, a Lei de Bases do Ambiente, Lei nº 11/87, de 7 de Abril, definiu a orientação de partida de protecção do ar que, como componente ambiental natural, tem necessariamente que conhecer um nível de protecção coerente e compatível com as demais componentes ambientais naturais e humanas. A política de qualidade do ar e de prevenção e controlo da poluição atmosférica, vertentes fundamentais da estratégia de protecção do ambiente atmosférico têm, no quadro nacional, consagração legislativa desde há mais de uma década, no

Decreto-Lei nº 352/90, de 9 de Novembro (revogado pelos Decretos-Lei nº 276/99, 178/2003 e 78/2004), o qual introduziu uma concepção, à época inovadora, no domínio da gestão do recurso ar. Os principais Decretos-Lei (DL) e as respectivas Directivas Europeias nas quais estes se baseiam, para o ar atmosférico, encontram-se na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Legislação nacional referente ao ar atmosférico

Decreto-Lei nº	Directiva nº	Objectivos
352/90 de 9 de Novembro Revogado pelos DL nº 276/99, 178/2003 e 78/2004	88/609/CEE 89/369/CEE 88/427/CEE 87/817/CEE	Estabelece o regime de protecção e controlo da qualidade do ar e define normas técnicas para as emissões atmosféricas por fontes fixas.
273/98 de 2 de Setembro	94/67/CE	Estabelece as regras a que fica sujeita a incineração de resíduos perigosos por forma a prevenir ou reduzir ao mínimo os efeitos negativos no ambiente.
276/99 de 27 de Setembro Alterado pelo DL nº 279/2007	96/62/CE	Define as linhas de orientação da política de gestão da qualidade do ar.
194/2000 de 21 de Agosto	96/61/CE	Tem por objectivo a prevenção e o controlo integrados da poluição.
242/2001 de 31 de Agosto	1999/13/CE	Tem por objectivo a redução dos efeitos directos e indirectos das emissões de compostos orgânicos voláteis para o ambiente, resultantes da aplicação de solventes orgânicos em certas actividades e instalações, bem como dos riscos potenciais dessas emissões para a saúde humana e para o ambiente.
111/2002 de 16 de Abril	1999/30/CE 2000/69/CE	Estabelece os valores limite e os limiares de alerta para as concentrações de determinados poluentes no ar ambiente, bem como os métodos e critérios de avaliação das respectivas concentrações e normas sobre informação do público.
193/2003 de 22 de Agosto	2001/81/CE	Fixa os limites nacionais de determinados poluentes atmosféricos, tomando como referência os anos de 2010 e 2020.
178/2003 de 5 de Agosto	2001/80/CE	Estabelece as limitações às emissões para a atmosfera provenientes de grandes instalações de combustão.
78/2004 de 3 de Abril		Estabelece o regime da prevenção e controlo das emissões de poluentes para a atmosfera, fixando os princípios, objectivos e instrumentos apropriados à garantia de protecção do recurso natural ar, bem como as medidas, procedimentos e obrigações dos operadores das instalações abrangidas.
85/2005 de 28 de Abril	2000/76/CE	Estabelece o regime a que fica sujeita a incineração e a co-incineração de resíduos perigos e não perigosos.
Portaria nº	Directiva nº	Objectivos
286/93 de 12 de Março Rectificada pela declaração de rectificação nº 91/93 de 31 de Maio Alterada pelas Port. nº 1058/94, 125/97 e 399/97 e pelo DL nº 273/98 Parcialmente revogada pelos DL nº 276/99, 178/2003 e 78/2004 e pela Port. nº 623/96	80/779/CEE 89/427/CEE 85/203/CEE 82/884/CEE	Fixa os valores limite e os valores guia no ambiente, gerais e sectoriais, relativos às emissões na atmosfera de algumas substâncias e as cargas a partir das quais é exigido o seu controlo em contínuo.

A legislação portuguesa impõe limites para as emissões de HCl e de poeiras totais provenientes da incineração de resíduos ou da co-incineração (fornos de cimento ou instalações de combustão de co-incineração de resíduos), estando esses valores-limite fixados pelo Decreto-Lei nº 85/2005 de 28 de Abril, resultante da transposição da Directiva Comunitária nº 2000/76/CE. Para as instalações de incineração, segundo o Anexo V, os valores-limite de emissão para a atmosfera são de 10 mg m^{-3} (condições: $T=273 \text{ K}$; $P=101,3 \text{ kPa}$, gás seco e $11\% \text{ O}_2$) tanto para o HCl como para as poeiras totais. Para a co-incineração de resíduos em fornos de cimento os valores-limite de emissões totais são de 10 mg m^{-3} e de 30 mg m^{-3} (condições: $T=273 \text{ K}$; $P=101,3 \text{ kPa}$, gás seco e $10\% \text{ O}_2$) para o HCl e para as partículas totais, respectivamente. Para a co-incineração de resíduos em instalações de combustão os valores-limite de emissão para as poeiras, segundo o Anexo II, variam em função da capacidade da instalação e do combustível aplicado, como se pode verificar pelos dados apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Valores-limite médios diários para a emissão de poeiras para as instalações de combustão de co-incineração de resíduos

Capacidade/combustível	< 50 MWth	50-100 MWth	100-300 Mwth	> 300 MWth
Combustíveis sólidos	50	50	30	30
$\text{mg m}^{-3}(6\% \text{ O}_2)$				
Biomassa	50	50	30	30
$\text{mg m}^{-3}(6\% \text{ O}_2)$				
Combustíveis líquidos	50	50	30	30
$\text{mg m}^{-3}(3\% \text{ O}_2)$				

2.4 Ciclones

O primeiro registo de patente de um ciclone data de 1885 (Hoffman e Stein, 2008). Desde então até aos nossos dias, não só os ciclones têm sofrido consideráveis melhorias, como a sua área de aplicação é cada vez mais vasta e com sucesso ao longo destes 123 anos. Os ciclones são muito usados nas indústrias petroquímicas e de processo para separar partículas de gases ou para recuperação de produtos (Schiffner, 2002; Xiang e Lee, 2005).

Os ciclones são separadores centrífugos gás-sólido de projecto simples, com baixos custos de investimento e de operação, que podem ser facilmente utilizados em condições operatórias de elevada carga de partículas no gás, altas temperaturas e pressões. Estes equipamentos apresentam uma eficiência de captura de partículas relativamente elevada, mas as configurações tradicionais, têm como principal limitação eficiências de captura relativamente baixas para partículas com diâmetro inferior a cerca de 5 μm (Ray *et al.*, 1998; Jo *et al.*, 2000; Gil *et al.*, 2002; Kim, *et al.*, 2002), o que constitui um entrave à sua aplicação no controlo de emissões gasosas, face às cada vez mais exigentes normas de emissão relativas às partículas mais finas. Existem diferentes configurações de ciclones, no entanto, o ciclone de fluxo invertido com entrada tangencial é o mais utilizado para o despoeiramento de gases em ambiente industrial (Ingham e Ma, 2002; Kim *et al.*, 2002; Hoffman e Stein, 2008).

2.4.1 Ciclone de fluxo invertido

No ciclone de fluxo invertido com entrada tangencial (Figura 2.1) o gás sujo entra tangencialmente no topo e descreve um movimento descendente em espiral formando um vórtice descendente exterior. A secção cónica do ciclone constringe o vórtice descendente e o gás inverte a direcção do escoamento e sobe, formando um vórtice ascendente interior, saindo finalmente pelo topo do ciclone. É no movimento descendente que se geram as forças centrífugas que actuam nas partículas e que fazem com que as mais grosseiras ou mais densas sejam atiradas contra as paredes interiores do ciclone, sendo então transportadas pelo vórtice descendente até à saída existente no fundo do ciclone. As partículas mais finas saem pelo topo do ciclone juntamente com o gás, arrastando por vezes algumas partículas mais grosseiras que tenham reentrado no gás, arrastadas pelo vórtice ascendente interior.

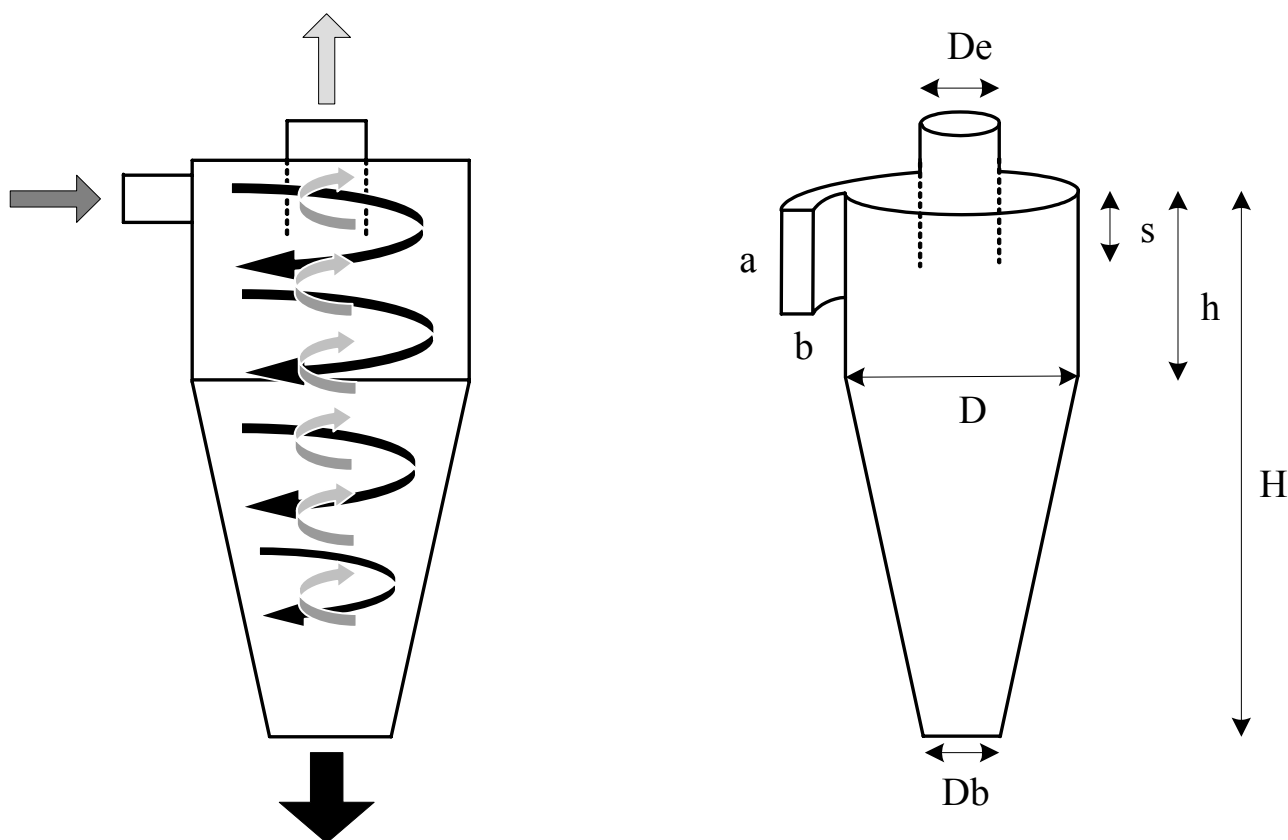


Figura 2.1 – Esquema do ciclone de fluxo invertido e dimensões características

O projecto e desenvolvimento de ciclones tem sido tradicionalmente baseado em ‘famílias’ ou geometrias, caracterizadas por 7 razões fixas entre dimensões chave (Figura 2.1). Estudos recentes vieram demonstrar que é possível projectar ciclones de fluxo invertido, com eficiências de captura das partículas sólidas significativamente superiores, através de técnicas de optimização numérica (Maroulis e Kremalis, 1995; Ravi *et al.*, 2000; Salcedo e Cândido, 2001, Salcedo *et al.*, 2007). Com base nesta nova abordagem foram desenvolvidas e patenteadas duas novas geometrias de ciclones: RS_VHE e RS_K. Para a geometria RS_VHE, cuja geometria é objecto das patentes PT 102166 e EP 0972572, foi já comprovado (à escala laboratorial, piloto e industrial) que a sua eficiência de captura de partículas é muito superior à dos ciclones de fluxo invertido tradicionais (emissões em média 50% inferiores), para além de se atingirem remoções praticamente completas, à escala laboratorial, para partículas de diâmetro superior a cerca de 1 μm (Salcedo e Campos, 1999; Salcedo e Cândido, 2001; Salcedo e Pinho, 2003; Salcedo *et al.*, 2004, 2007).

Ao longo dos anos têm sido desenvolvidas inúmeras teorias de captura de partículas em ciclones de fluxo invertido, desde a noção de diâmetro de corte definido por Lapple (1951), passando pela teoria da ‘partícula em equilíbrio estático’ de Barth (1956) e pela teoria semi-

empírica de Leith e Licht (1972), melhorada por Dietz (1981), até às teorias de difusividade finita de Mothes e Löffler (1988) e Li e Wang (1989).

Lapple (1951) baseou-se no diâmetro de corte, definido pelo diâmetro da partícula ao qual correspondia uma eficiência de 50%, que na prática é obtido por ajuste a resultados experimentais. Dada a incerteza da aplicabilidade deste modelo a ciclones de diferentes geometrias (Dirgo e Leith, 1985), a sua utilização tem sido abandonada.

Barth (1956) assumiu um balanço entre a força centrífuga e a força de arrasto, definindo assim a partícula em equilíbrio estático (relativamente à posição radial), sendo a eficiência de captura para qualquer dimensão estimada a partir da razão entre a sua velocidade terminal em queda livre e a sua velocidade terminal em equilíbrio estático. Dirgo e Leith (1985) descobriram que uma modificação empírica desta teoria ajusta bem as curvas de eficiência experimentais, mas duvida-se que esta modificação seja aplicável a diferentes geometrias de ciclones (Salcedo e Fonseca, 1996; Cândido, 2000).

Leith e Licht (1972) reconheceram a natureza turbulenta do fluxo ciclónico e estabeleceram um tempo médio de residência das partículas dentro do ciclone. Consideraram que o gás e as partículas estão uniformemente dispersos em cada secção transversal, ao longo do eixo do ciclone, mas desprezaram a transferência de partículas entre os vórtices descendente e ascendente. Anos mais tarde, Clift *et al.* (1991) detectaram um erro grave na estimativa do tempo médio de residência das partículas no ciclone que, corrigida segundo os princípios de Dankwerts (1953), viria a alterar significativamente as previsões deste modelo.

Dietz (1981) considerou três regiões distintas no ciclone: a região de entrada, a região anular de vórtice descendente e a região central de vórtice ascendente, permitindo a transferência de partículas entre os vórtices. No entanto, considerou a difusividade turbulenta das partículas infinita, ou seja, que a turbulência é capaz de destruir os gradientes de concentração na radial. Esta teoria apresenta o mesmo erro na estimativa do tempo de residência que a teoria de Leith e Licht (1972), embora aqui o efeito seja desprezável (Salcedo, 1993), e apresenta também problemas conceptuais, pois permite descontinuidade de concentração nas interfaces entre os vórtices exterior e interior.

Mothes e Löffler (1988) consideraram que a difusividade turbulenta das partículas é finita, o que permite resolver os problemas de descontinuidade que ocorrem na teoria de Dietz (1981). Estes autores evidenciaram experimentalmente a presença de gradientes radiais de concentração significativos para as partículas de maior dimensão. Clift *et al.* (1991), Salcedo (1993) e Salcedo e Fonseca (1996) mostraram que esta teoria ajusta bem os dados experimentais obtidos por diversos investigadores. Esta teoria apresentava deficiências de modelação devido à dificuldade em estimar a difusividade turbulenta das partículas. Esta restrição foi minorada por Salcedo e Coelho (1999) ao

estimarem a difusividade turbulenta através de uma expressão empírica. A correlação é baseada numa analogia com a dispersão turbulenta em leitos de enchimento e correlaciona o número de Peclet radial da partícula com o número de Reynolds correspondente. Assim, a teoria de Mothes e Löffler (1988), acoplada com a estimativa do coeficiente de dispersão turbulenta proposta por Salcedo e Coelho (1999), torna-se numa ferramenta poderosa para a previsão da eficiência de captura em ciclones de fluxo invertido de geometria arbitrária.

Tendo ainda em consideração a baixa eficiência de captura das partículas com diâmetro inferior a 5 μm , Jo *et al.* (2000), Ray *et al.* (1998) e Zhao *et al.* (2001) desenvolveram diferentes estudos com Ca(OH)_2 , num ciclone Stairmand HE com um PoC (*Post-cyclone*) acoplado, no vórtice de saída. Segundo os mesmos autores esta configuração permite aumentar consideravelmente a eficiência de captura do ciclone, devido à recirculação da fracção de partículas recolhida pelo PoC ao ciclone, principalmente para as partículas mais finas.

Existem alguns estudos experimentais sobre a influência dos diferentes parâmetros geométricos dos ciclones na eficiência de captura das partículas (Hoffmann *et al.*, 1995; Molerus e Gluckler, 1996; Yoshida, 1996; Hugi e Reh, 2000; Hoffmann *et al.*, 2001; Abrahamson *et al.*, 2002; Gil *et al.*, 2002; Brunazzi *et al.*, 2003; Yoshida *et al.*, 2003), assim como das condições operatórias (Ontko, 1996; Fassani e Goldstein, 2000; Solero e Coghe, 2002; Gil *et al.*, 2002). Também se encontram alguns trabalhos de simulação sobre a influência destes parâmetros na eficiência de captura das partículas (Avci e Karagoz, 2000; 2003; Gil *et al.*, 2001; Ingham e Ma, 2002; Xiaodong *et al.*, 2003; Swaray e Hamdullahpur, 2004; Xiang e Lee, 2005; Shin *et al.*, 2005).

Nos últimos anos tem-se verificado o desenvolvimento de ciclones miniatura (diâmetro <5 cm). Os diferentes estudos efectuados com ciclones miniatura envolveram não só o conhecimento experimental da influência das condições operatórias e dos parâmetros geométricos na eficiência de captura (Zhu e Lee, 1999; Salcedo e Cândido, 2001; Xiang *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2002), como o recurso a modelos matemáticos (Ma *et al.*, 2000a; Kim e Lee, 2001; Pant *et al.*, 2002). Estes ciclones são normalmente aplicados na área da Higiene Ocupacional (Ma *et al.*, 2000a; Pant *et al.*, 2002) apresentando uma eficiente remoção de aerossóis (partículas de diâmetros entre 0,5 e 10 μm) (Pant *et al.*, 2002).

2.4.2 Ciclones de recirculação

A utilização de um sistema combinado de um ciclone de elevada eficiência e de um ciclone concentrador de passo simples, permite melhorias na eficiência de despoeiramento, para além de permitir fazer facilmente a recirculação parcial do gás e do sólido (Cândido, 2000). Assim, a introdução de um circuito de recirculação do escoamento ao ciclone RS_VHE apresenta-se como um processo potencialmente atractivo.

O ciclone de recirculação (Figura 2.2), cuja geometria é objecto de patente (PT 102392, WO 0141934, US 2002178793 e CAN 2394651) consiste em integrar em série o ciclone RS_VHE (colector) a montante de um ciclone de passo simples (concentrador), onde, através de um venturi ou ventilador, é estabelecida uma corrente de recirculação para a entrada do RS_VHE.

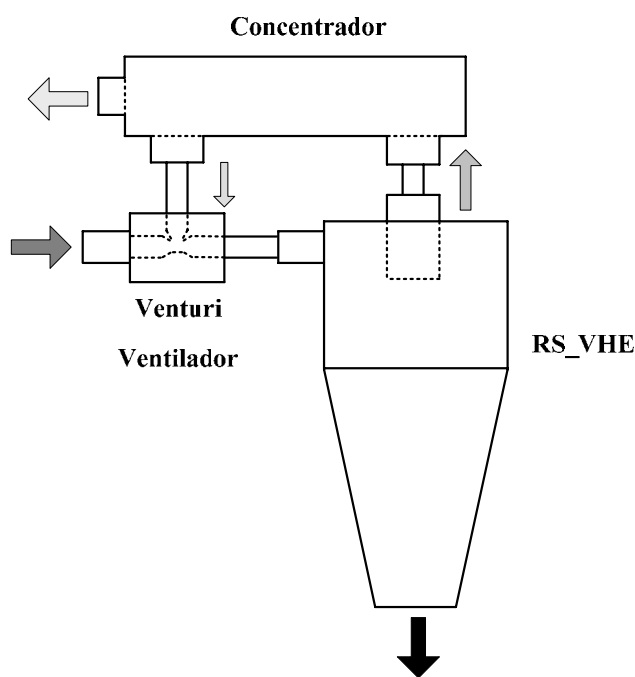


Figura 2.2 – Esquema do ciclone de recirculação mecânica

Nestes sistemas o gás a tratar é introduzido no ciclone de fluxo invertido, onde uma elevada percentagem de poeiras é retida (maioritariamente as de maior diâmetro). A corrente gasosa de saída do ciclone de fluxo invertido entra no concentrador. Neste, a corrente gasosa de entrada é dividida em duas correntes: uma corrente com elevado caudal e baixa concentração que constitui a corrente de saída do sistema (corrente limpa), e outra, com um baixo caudal e uma elevada concentração de partículas que constitui a corrente de recirculação, a qual é introduzida na

alimentação do ciclone de fluxo invertido através de um sistema venturi (à escala laboratorial) ou por um ventilador (à escala piloto ou industrial).

A eficiência global de captura das partículas nos ciclones de recirculação (η_{CR}) está relacionada com a eficiência global de captura do colector e do concentrador, e é calculada por:

$$\eta_{CR} = \frac{\eta_{rc}}{1 - \eta_{cc} - \eta_{rc}\eta_{cc}} \quad (2.8)$$

sendo η_{rc} a eficiência do ciclone de fluxo invertido (colector) e η_{cc} a eficiência do ciclone de passo simples (concentrador). Pela análise da Equação (2.8) verifica-se que a eficiência de captura para os ciclones de recirculação é maioritariamente definida pela eficiência do colector.

Os ciclones de recirculação foram igualmente testados à escala laboratorial, piloto e industrial, atingindo eficiências de captura de partículas comparáveis às obtidas com filtros de mangas com limpeza em linha por jacto pulsado, e emissões cerca de 50% inferiores às verificadas com os ciclones RS_VHE (Salcedo e Pinho, 2002, 2003; Salcedo e Mendes, 2003; Salcedo *et al.*, 2004, 2007). A implementação de alta tensão nos ciclones de recirculação, transformando-os em electrostáticos, permitiu reduzir as emissões adicionalmente em 50%. Os ciclones de recirculação electrostática são em tudo semelhantes aos de recirculação mecânica, apenas diferindo no facto da existência de um eléctrodo de alta tensão (AT) no ciclone concentrador, que permite carregar electricamente as partículas de sólido e consequentemente, incrementar a sua concentração na corrente que é recirculada ao ciclone RS_VHE. Na Figura 2.3 apresenta-se um esquema do ciclone de recirculação electrostática, igualmente submetido a registo de patentes nacional (PT 103727) e internacional (PCT/PT2008/000024).

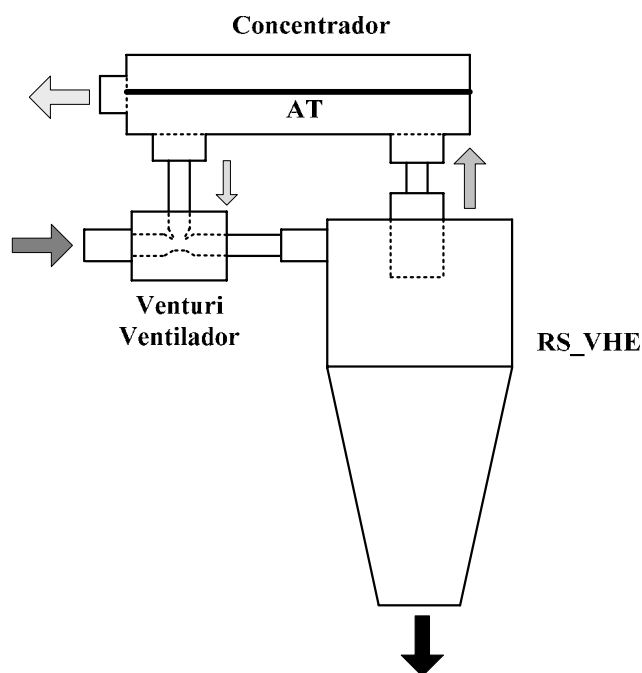


Figura 2.3 – Esquema do ciclone de recirculação electrostática

2.4.3 Reactores ciclone

Dadas as características intrínsecas dos ciclones (já referidas anteriormente) estes equipamentos apresentam um vasto leque de aplicações, desde despoeiradores a reactores.

Como reactores os primeiros trabalhos realizados, datam dos anos 40/50 (Barnhart *et al.*, 1982). Desde então até aos nossos dias inúmeros trabalhos têm vindo a ser desenvolvidos em ciclones como reactor tanto à escala laboratorial como à escala industrial.

Algumas aplicações industriais dos ciclones como reactores são: as reacções de pirólise e de combustão de sólidos e líquidos, o tratamento de minerais, a produção de metais não-ferrosos, a polimerização de isoolefinas, a sulfonação do benzeno com SO_3 , a secagem de sólidos e em processos biológicos (Szekely *et al.*, 1976; Beenackers e Swaaij, 1978; Lédé *et al.*, 1986; Lin *et al.*, 1987; Li, 1988; Lédé *et al.*, 1992b; Vanlangen *et al.*, 1993; Sheppard *et al.*, 1994; Lédé, 2000)

À escala laboratorial, os trabalhos científicos desenvolvidos em reactores ciclone abrangem os processos de pirólise/combustão (Barnhart e Laurendeau, 1982; Lédé *et al.*, 1986; Lédé, 2000; Lédé *et al.*, 2007), os processos de sublimação, nomeadamente a sublimação do ácido isocianurico (Lédé *et al.*, 1996; Lédé e Mercadier, 2003), assim como estudos envolvendo reacções sólido-líquido (Sohrabi e Pirkashani, 2007; Sohrabi e Marvast, 2007), processos térmicos de decomposição/redução de sólidos (Abdel-Latif, 1991; Hamier, 1998; Luidold *et al.*, 2007) e

processos biológicos (Kamilakis, 1990; Sheppard *et al.*, 1994; May, 1997; Botz *et al.*, 1998; Marino, 1998).

Encontram-se também, na literatura, estudos científicos de caracterização do comportamento deste tipo de reactor recorrendo aos métodos clássicos da Engenharia das Reacções Químicas no estudo da hidrodinâmica da fase gasosa (Li, 1988; Lédé *et al.*, 1989a) e da fase sólida (Li, 1988; Lédé *et al.*, 1987; Lédé *et al.*, 1989b). Segundo Li (1988) e Lédé *et al.* (1989b) o escoamento da fase sólida é muito próximo do escoamento pistão quando aplicados ciclones com diâmetros internos da parte cilíndrica compreendidos entre 0,028 e 0,40 m, as partículas injectadas no ciclone têm dimensões compreendidas entre 2×10^{-4} e 1×10^{-3} m e o número de Reynolds do gás à entrada do ciclone varia entre 150 e 40000. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Lédé *et al.* (1987) num ciclone com um diâmetro interno da parte cilíndrica de 0,125 m. Relativamente ao escoamento do gás, os resultados obtidos (Li, 1988; Lédé *et al.*, 1989a) apontam para que o escoamento deste, seja caracterizado por uma zona em escoamento pistão seguida de uma zona agitada mais ou menos curto-circuitada, de acordo com o modelo proposto por Villiermaux *et al.* (1980) quando os ciclones em estudo apresentam diâmetros internos da parte cilíndrica compreendidos entre 0,028 e 0,30 m e as condições do gás são as verificadas no estudo do escoamento da fase sólida. A eficiência dos processos de transferência de calor e de massa entre as paredes do ciclone e as fases sólida e gasosa foram também estudadas por estes autores (Li, 1988; Lédé *et al.*, 1990; Lédé *et al.*, 1992a). Posteriormente, Fonseca (1999) verificou que, para um ciclone do tipo Stairmand HE modificado com um diâmetro interno da parte cilíndrica de 0,02 m, era adequado considerar, uma combinação entre escoamento do tipo pistão (cascata de RPA's em série) ou escoamento perfeitamente agitado para descrever o comportamento do gás, e escoamento do tipo pistão para descrever o comportamento da fase sólida.

Na aplicação de um ciclone Stairmand HE modificado como reactor à lavagem a seco de uma corrente gasosa contendo HCl e usando como reagente alcalino partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a baixas temperaturas (50 °C), Fonseca (1999) e Fonseca *et al.* (2001) conseguiram obter eficiências de remoção de HCl elevadas (>95%), embora esta situação esteja associada a uma alimentação de reagente sólido 2 a 3 vezes a razão estequiométrica, o que implica um maior consumo deste reagente que estaria evidentemente associado a custos operatórios mais elevados para este processo. No entanto, o aproveitamento do reagente sólido é baixo já que a conversão deste reagente foi, em média, inferior a 30%. Estes autores, concluíram que este processo de lavagem a seco no reactor ciclone se mostrou adequado à purificação de correntes gasosas contendo HCl e referem a necessidade da realização de um estudo científico detalhado sobre o aumento da conversão do reagente sólido neste tipo de reactor.

Tendo por base os trabalhos anteriormente citados, as principais vantagens associadas a um reactor ciclone são:

- A possibilidade de efectuar em simultâneo e em contínuo a reacção e separação gás-sólido;
- Baixos tempos de residência com a possibilidade de admitir grandes cargas de sólido;
- As pequenas perdas de carga que estão associadas a este tipo de equipamento;
- A simplicidade da sua construção e manutenção;
- Indicado para reacções que necessitem de uma boa selectividade;
- Elevada eficiência na transferência de calor entre as partículas e as paredes do reactor;
- Elevada eficiência na separação gás-sólido.

Assim, o reactor ciclone é um reactor com características únicas, especialmente indicado para reacções rápidas, que permite realizar numa só operação o aquecimento dos reagentes, a reacção química e a separação gás-sólido, em tempos globais da ordem dos segundos ou até mesmo inferiores (Li, 1988; Lédé *et al.*, 1992a,b; Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001).

3

Metodologia Experimental

Neste capítulo apresenta-se uma descrição de todos os componentes da instalação laboratorial, dos procedimentos seguidos na realização dos ensaios experimentais e da metodologia seguida no tratamento dos resultados.

Após a realização de experiências preliminares de caracterização das correntes de sólido e de gases e de alguns dos componentes da instalação laboratorial considerados fundamentais, efectuaram-se ensaios de caracterização do sistema reaccional na ausência de reacção e, posteriormente, de remoção de HCl gasoso com Ca(OH)_2 sólido. Como sistema reaccional foram utilizados dois ciclones de recirculação e um ciclone Stairmand HE modificado, construídos totalmente em politetrafluoretileno (PTFE).

3.1 Especificações e configuração da instalação experimental

O dimensionamento da instalação laboratorial, onde decorreram todos os ensaios experimentais, teve por base o trabalho desenvolvido por Fonseca (1999) relativo à purificação de uma corrente gasosa contendo HCl por remoção a seco num reactor ciclone.

Na Figura 3.1 apresenta-se um esquema global da instalação laboratorial utilizada nos ensaios experimentais.

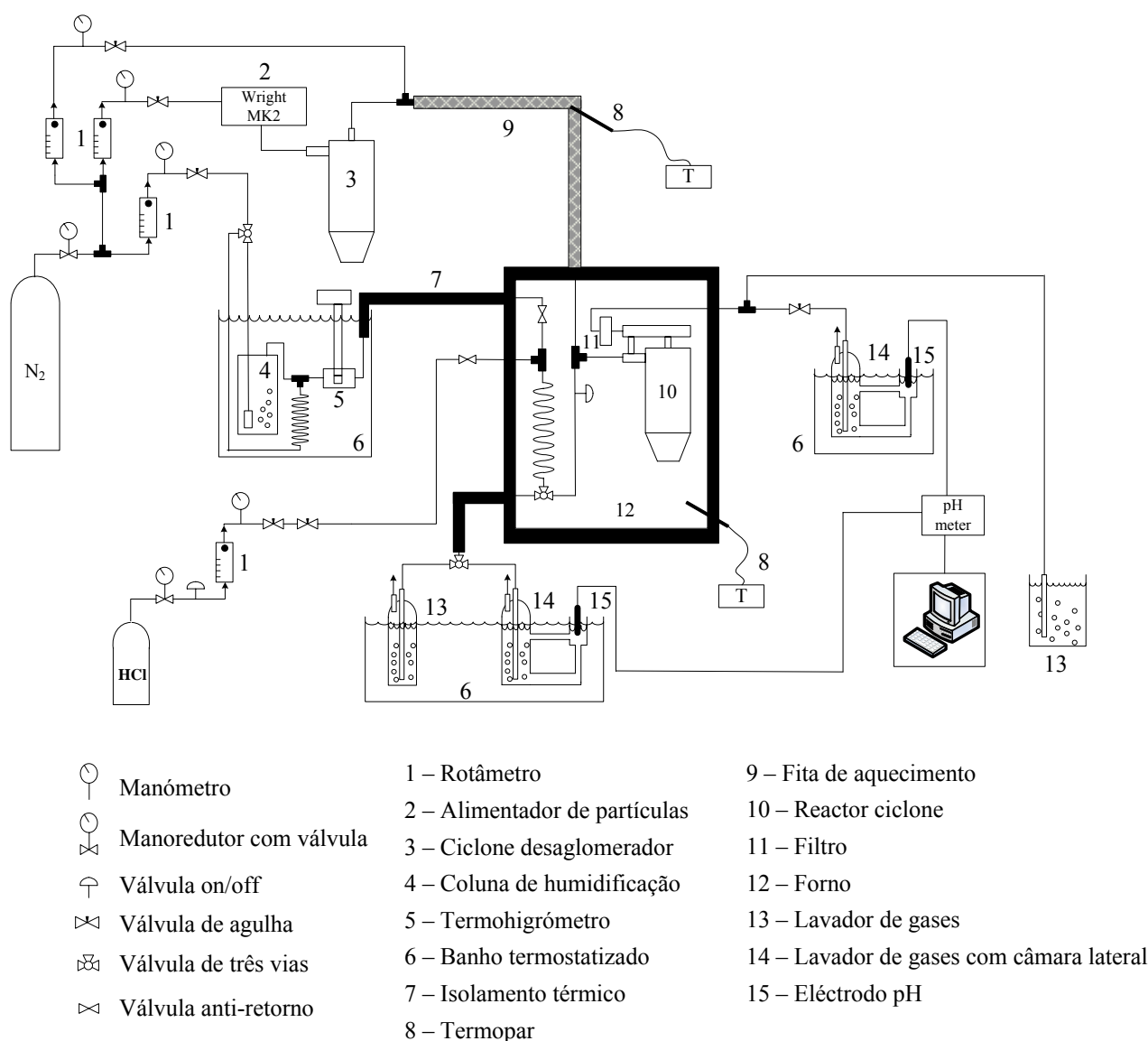


Figura 3.1 – Diagrama da instalação experimental

Devido ao facto de o HCl ser um gás altamente tóxico, toda a instalação experimental em contacto com o ácido foi montada no interior de uma ‘hotte’ com ventilação adequada. A tubagem e

as peças de equipamento que contactam com o HCl são na sua maioria em PTFE, uma vez que este material é resistente ao elevado poder corrosivo do HCl. A instalação laboratorial foi projectada e montada de forma a tornar o mais simples possível a alteração das variáveis operatórias tais como temperatura, caudal de gases, caudal de reagente sólido e teor em humidade do gás. Ainda por questões de segurança, instalou-se no exterior da “hotte” um detector/alarme de HCl gasoso da marca Crowcon, modelo Triple Plus+, cujo limite de detecção é de 1 ppm.

Genericamente, a instalação laboratorial pode ser descrita considerando os seguintes componentes-chave: as correntes gasosas, a alimentação de partículas sólidas e o sistema reaccional.

3.1.1 Correntes gasosas

O gás contaminado com HCl é obtido através da mistura de duas correntes gasosas: uma constituída por N₂, sendo submetida a um processo de humificação, e a outra constituída por HCl gasoso com um elevado grau de pureza.

3.1.1.1 Gases

O azoto utilizado é comercialmente denominado como Azoto R, tendo um grau de pureza mínimo de 99,95% e uma quantidade máxima de água de 10 ppm. É fornecido em garrafas de cerca de 0,045 m³ à pressão de 200 bar. A pressão da alimentação é regulada por um manoredutor com válvula de regulação. O caudal é regulado por um manómetro e um rotâmetro seguidos de uma válvula de agulha.

O HCl gasoso usado, comercialmente designado por HCl 2.5 LB, apresenta um grau de pureza mínimo de 99,6% (máximo de 10 ppm de água), sendo fornecido em garrafas de 0,225 kg à pressão de 42,3 bar.

À saída da garrafa de HCl existe um manoredutor em Monel com válvula de regulação, seguindo-se-lhe, por razões de segurança, uma válvula de corte em PTFE. O caudal é regulado através de uma válvula de agulha que se encontra após o micro-rotâmetro (em PTFE) com flutuador de rubi. A pressão no rotâmetro é medida por um manómetro situado a jusante deste. A válvula de agulha e o manómetro são totalmente em aço inoxidável para minimizar os possíveis danos

causados pelo enorme poder corrosivo do HCl. Uma vez que os caudais pretendidos para esta corrente são muito pequenos, da ordem dos $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$, e tendo-se já verificado em trabalhos anteriores (Fonseca, 1999) que para conseguir estabilidade era necessário provocar uma grande perda de carga na válvula de agulha, o que a tornaria demasiado sensível a pequenas alterações, decidiu-se instalar uma outra válvula de regulação em PTFE situada a montante da válvula de agulha, ficando assim dividida a perda de carga por estas duas válvulas.

A junção das duas correntes gasosas (HCl e N_2 humidificada) é feita simplesmente através de um adaptador em 'T'. Para ambos os ramais existe uma válvula anti-retorno a montante da junção. Todo o material (tubos, adaptadores e válvulas) a jusante é em PTFE, tendo os tubos um diâmetro interno de $4 \times 10^{-3} \text{ m}$. Para evitar a condensação do vapor de água, a junção das duas correntes gasosas é efectuada no interior do forno com controlo de temperatura. Não é de esperar que a junção das duas correntes provoque um arrefecimento da corrente de N_2 humidificada, uma vez que o caudal de HCl não ultrapassa 0,5% do caudal total.

3.1.1.2 Sistema de humidificação

Este sistema é constituído por uma coluna de humidificação em acrílico, com 0,38 m de altura e 0,05 m de diâmetro, onde a corrente gasosa de N_2 borbulha em água destilada. À saída da coluna de humidificação a temperatura e a humidade relativa da corrente de N_2 são medidas recorrendo a um termohigrómetro. Estas duas peças de equipamento estão mergulhadas num banho termostaticado e agitado, sendo portanto possível, dentro de uma dada gama, controlar a humidade que se pretende atingir através da regulação da temperatura do banho e/ou do caudal de N_2 . A sonda do termohigrómetro está inserida numa caixa em acrílico que a mantém isolada da água do banho.

Está também previsto um 'by-pass' ao sistema de humidificação através da regulação de uma válvula de três vias que, ou dirige a corrente gasosa para a coluna de humidificação ou a desvia para uma serpentina formada por cerca de 3 m de tubo submerso no banho termostaticado. Como nas experiências a realizar com HCl se pretende humidificar a corrente de N_2 , faz-se o prévio aquecimento da tubagem a jusante do sistema de humidificação fazendo passar o gás pela serpentina submersa no banho durante alguns minutos. Toda a tubagem a jusante deste sistema de humidificação é revestida com um isolamento térmico flexível de espuma elastomérica Armaflex (Armstrong). Deste modo evita-se a condensação do vapor de água, já que este fenómeno provocaria uma alteração não controlável do teor de humidade na corrente de N_2 . Para além disso, a água condensada absorveria o HCl gasoso após a junção das duas correntes, o que constitui uma importante fonte de erro, como constatou Fonseca (1999).

3.1.1.3 Sistema de detecção de HCl à entrada e à saída do sistema reaccional

O caudal molar de HCl à entrada ($F_{A_{ent.}}$) e à saída do sistema reaccional na ausência ($F_{A_{ent.}_{saí.}}$) ou na presença de reacção ($F_{A_{saí.}}$) foi determinado fazendo borbulhar o gás num frasco lavador de gases com câmara lateral (absorvedor de gases) e recorrendo a um eléctrodo combinado da marca Thermo Orion, que mede o pH da solução em contínuo. O frasco lavador é um absorvedor em vidro (com cerca de 400 mL de capacidade), contendo 320,0 mL de água destilada, com um compartimento lateral isento de bolhas onde está submerso o eléctrodo. Neste absorvedor há uma recirculação rápida do líquido provocada pela diferença de densidades das soluções presentes nos dois compartimentos do borbulhador, permitindo uma homogeneização da solução no seu interior (Fonseca, 1999). O absorvedor de gases está colocado no interior de um banho termostaticado a uma temperatura cerca de 5 °C acima da do banho do sistema de humedificação, evitando desta forma a condensação do vapor de água (antes do gás borbulhar na água destilada contida no frasco lavador) constatada por Fonseca (1999).

Para se determinar a eficiência de remoção do HCl atingida no sistema reaccional é necessário quantificar o HCl presente no gás à saída do sistema. Embora os sistemas reaccionais adoptados apresentem elevadas eficiências de captura de partículas de sólido ($\geq 90\%$), o gás à saída do sistema arrasta ainda algum sólido, sendo necessário proceder à sua remoção antes da corrente gasosa borbulhar no absorvedor de gases. Para tal faz-se passar a corrente gasosa através de um filtro GFA (Whatman) com 0,047 m de diâmetro, colocado num porta-filtros em PTFE. O caudal total de gás à saída do sistema reaccional é da ordem dos $2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$, sendo um valor demasiado elevado para permitir assegurar total absorção do ácido quando o gás borbulha no absorvedor de gases. É por isso necessário, como constatou Fonseca (1999), dividir esta corrente gasosa em duas fracções, sendo apenas uma delas dirigida ao absorvedor. A fracção do caudal de gás que é enviada ao absorvedor é regulada através de uma válvula em PTFE, sendo a fracção rejeitada borbulhada num recipiente que contém água, para que o ácido da corrente seja removido por absorção antes de esta ser enviada para exaustão.

Durante a preparação de uma experiência, enquanto se aguarda a estabilização de caudais, pressões e temperaturas, é necessário desviar o gás do sistema reaccional (o mesmo acontece no final de cada experiência). Assim, existe a montante do sistema reaccional uma válvula de três vias que permite dirigir opcionalmente o gás para o sistema reaccional ou para o exterior do forno onde se encontra o sistema reaccional. No exterior, e recorrendo novamente a uma válvula de três vias, o

gás é encaminhado para exaustão ou para monitorização do caudal de ácido à entrada do sistema reaccional. Como já foi referido, o HCl é um gás extremamente tóxico e, como tal, é conveniente removê-lo da corrente gasosa antes da exaustão, impedindo a contaminação da atmosfera do laboratório. Para isso, faz-se passar a corrente de gás num frasco lavador de gases em vidro, com cerca de 350 mL de capacidade, que contém água destilada e que retém o HCl por absorção. Este frasco lavador encontra-se em paralelo com o absorvedor de gases utilizado para determinar o caudal de HCl à entrada do sistema reaccional. Este absorvedor de gases, tal como o usado para o mesmo fim à saída do sistema reaccional, encontra-se no interior de um banho termostaticado a uma temperatura cerca de 5°C acima da do banho do sistema de humedificação. Deste modo, tal como se constatou nos ensaios preliminares efectuados a estes sistemas (Apêndice A.1), evitam-se diferenças significativas no valor encontrado para o caudal de HCl pelo facto da temperatura ser diferente no absorvedor à entrada e à saída do sistema reaccional. A tubagem que se encontra entre a saída do forno e a válvula de três vias (existente no exterior do forno) encontra-se revestida com um isolamento térmico flexível de espuma elastomérica Armaflex, de forma a minimizar a variação de temperatura nesta corrente e, consequentemente, evitar a condensação do vapor de água.

3.1.1.4 Sistema de aquisição de dados

O eléctrodo combinado que se encontra na câmara lateral do absorvedor de gases está ligado a um transdutor de sinal, sendo a transferência de dados (pH, potencial, tempo e temperatura) efectuada via RS232 em intervalos de 5 s. Os dados transferidos são registados num PC, usando uma rotina a correr em LabView®.

3.1.2 Alimentação de partículas sólidas

A alimentação em contínuo de partículas sólidas de Ca(OH)_2 ao sistema reaccional é realizada através de um alimentador de pó Wright, MK.2, ilustrado na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Alimentador de poeiras Wright MK.2

Este alimentador foi escolhido devido à sua capacidade para alimentar pós finos e facilmente aglomeráveis, como é o caso do Ca(OH)_2 . Fonseca (1999) verificou, através de uma série de experiências, que o Ca(OH)_2 deveria ser compactado a uma pressão de 4300 kPa e que um caudal de gás de arraste das partículas de $2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$ era adequado para a alimentação. No presente trabalho a pressão de compactação foi reduzida para cerca de metade da pressão utilizada por Fonseca (1999), permitindo minimizar os entupimentos verificados no alimentador. O gás de arraste utilizado foi N_2 com as características já anteriormente referidas. Uma descrição mais detalhada sobre o funcionamento e características do alimentador pode ser encontrada em Fonseca (1999) e Cândido (2000).

Como a jusante deste alimentador se verifica uma quantidade apreciável de aglomerados de partículas, optou-se por utilizar um ciclone desaglomerador a montante do sistema reaccional. Embora se tenha procedido, no âmbito das experiências preliminares, ao estudo de diferentes configurações de ciclones desaglomeradores (Apêndice A.2), o ciclone desaglomerador utilizado para todos os ensaios experimentais foi um ciclone Stairmand HE com diâmetro de 0,070 m.

Pela parte superior do ciclone desaglomerador sai a corrente gasosa contendo as partículas sólidas a serem alimentadas ao sistema reaccional. Após o ciclone desaglomerador, e a montante do sistema reaccional, existe uma ligação em T que permite adicionar uma alimentação extra de N_2 e assim variar o caudal de gás a alimentar ao sistema reaccional.

A corrente gasosa, contendo as partículas sólidas, que é alimentada ao sistema reaccional passa através de um tubo de cobre (com 0,01 m de diâmetro interno) que se encontra envolvido numa fita térmica, à qual está acoplado um regulador de temperatura. Deste modo, o gás é aquecido até à temperatura pretendida para a reacção e quando se junta com a corrente que contém HCl , à entrada do sistema reaccional, estas estão à mesma temperatura. Entre o tubo e a fita térmica existe

um termopar tipo K ligado a um termómetro digital permitindo desta forma conhecer-se a temperatura à superfície do tubo e, consequentemente, a temperatura do gás no interior do tubo, conforme se constatou com os resultados obtidos nas experiências preliminares efectuadas para este fim (Apêndice A.2).

3.1.3 O sistema reaccional

Como sistema reaccional foram utilizados dois ciclones de recirculação (denominados posteriormente por CR) totalmente em PTFE. Os ciclones de recirculação são constituídos por um ciclone de fluxo invertido RS_VHE (colector/reactor ciclone) integrado num sistema de recirculação com um ciclone concentrador, como representado na Figura 3.3. Os ciclones de recirculação utilizados apenas diferem entre si nas dimensões do ciclone de fluxo invertido e deste modo, conforme o diâmetro interno da parte cilíndrica do ciclone de fluxo invertido é de 0,02 m ou de 0,026 m, ter-se-á a denominação para os ciclones de recirculação de CR 2 ou de CR 2.6, respectivamente.

Foi também usado, como sistema reaccional, um ciclone Stairmand HE modificado (St HE), que, tal como o nome indica, trata-se de um ciclone da família Stairmand de elevada eficiência com diâmetro interno da parte cilíndrica de 0,02 m. As restantes dimensões deste sistema reaccional podem ser encontradas em Fonseca (1999) e Fonseca *et al.* (2001). Este ciclone é modificado dado apresentar uma saída do gás do ciclone com diâmetro cerca de 60% inferior ao definido pela família a que pertence, permitindo deste modo incrementar a sua eficiência global de captura de sólido de 57% (Salcedo e Cândido, 2001) para cerca de 90%. No entanto, isto acarreta um acréscimo de queda de pressão que é apenas admissível a nível laboratorial.



Figura 3.3 – Ciclone de recirculação (CR 2)

3.1.3.1 Ciclone concentrador

O ciclone concentrador é um ciclone de passo simples com diâmetro interno de 0,02 m, independentemente do ciclone de recirculação usado. A recirculação ao ciclone RS_VHE é assegurada por um venturi tipo ASME (Holman, 1978) com diâmetro de garganta de 3×10^{-3} m. A fracção de recirculação de gás ($f_{r_{\text{gás}}}$) é da ordem dos 14% (Dias e Fernandes, 1997), não sendo fácil de controlar pois apenas depende do caudal de gás admitido ao ciclone de recirculação.

3.1.3.2 Reactor ciclone

O reactor ciclone é um ciclone de fluxo invertido de elevada eficiência, tipo RS_VHE cuja geometria é objecto de patente (PT102166, EP0972572). Dada a restrição de ordem comercial, não é possível apresentar as dimensões internas do ciclone, tendo este no entanto, um diâmetro interno da parte cilíndrica de 0,02 m (RS_VHE 2) ou de 0,026 m (RS_VHE 2.6).

O sistema reaccional e, consequentemente, o reactor ciclone situam-se no interior de um forno isolado termicamente do exterior através de um revestimento, dispondo de um controlo de temperatura preciso. A junção das duas correntes gasosas (HCl e N₂ humidificada) é efectuada à entrada do forno, passando depois por uma serpentina com cerca de 8 m de tubo, que tem por finalidade homogeneizar a sua composição e aquecer a mistura gasosa até à temperatura de reacção. Através de um termopar tipo K acoplado a um termómetro digital, mede-se em contínuo a temperatura no interior do forno. Em trabalhos anteriores (Fonseca, 1999) já se verificou que a diferença de temperatura entre o interior do forno e o interior do sistema reaccional não é significativa, bastando por isso medir a temperatura no interior do forno.

A corrente gasosa contaminada com HCl contacta com a corrente gasosa que transporta as partículas sólidas imediatamente antes da entrada do sistema reaccional, prosseguindo então o contacto entre estas correntes no interior deste. A maior parte das partículas sólidas são capturadas no reactor ciclone, ficando uma fracção significativa destas retida na base destinada para esse efeito. As restantes são enviadas ao ciclone concentrador onde uma dada fracção delas é recirculada ao ciclone RS_VHE. A fracção que não é recirculada, como já se referiu anteriormente, abandona o sistema reaccional, ficando então retida no filtro GFA existente à saída.

3.2 Procedimento experimental

De seguida faz-se uma descrição do procedimento adoptado nas experiências realizadas, para a caracterização dos sistemas reaccionais na ausência de reacção, e para a remoção de HCl na presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nos diferentes sistemas reaccionais testados.

3.2.1 Caracterização dos sistemas reaccionais na ausência de reacção

A caracterização dos sistemas reaccionais na ausência de reacção, baseou-se na determinação da eficiência fraccional e da eficiência global de captura das partículas sólidas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Com o objectivo de determinar experimentalmente a eficiência global de captura das partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no sistema reaccional na ausência de reacção, foram caracterizadas a corrente de alimentação e de saída, em termos de caudal mássico de sólido, para os três sistemas reaccionais (CR 2, CR 2.6 e St HE). As experiências realizadas decorreram à temperatura ambiente, tendo-se procedido, para o CR 2, à variação do caudal de gás e de sólido à entrada do sistema reaccional e para os restantes sistemas (CR 2.6 e St HE) apenas à variação do caudal de sólido mantendo-se o caudal de gás constante e da ordem dos $2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$.

Nos ciclones de recirculação (CR 2 e CR 2.6) procedeu-se também à determinação da eficiência fraccional, recorrendo à distribuição granulométrica obtida num granulómetro Coulter LS230. A distribuição granulométrica foi obtida por dispersão com ultra-sons, em etanol, das partículas da corrente de entrada e de saída do sistema reaccional recolhidas, nos diferentes ensaios experimentais efectuados.

Cada ensaio englobou duas etapas distintas. Numa primeira etapa procedeu-se à determinação do caudal mássico de sólido alimentado ao sistema reaccional e numa segunda etapa repetiu-se o mesmo procedimento, mas para a saída do sistema, uma vez que, a presente instalação experimental não permite efectuar, simultaneamente, a determinação do caudal de sólido à entrada e à saída do sistema. Assim, em cada ensaio experimental procedeu-se à recolha do sólido à entrada do sistema, durante um tempo rigorosamente medido (aproximadamente 10 minutos), acoplando um porta filtros com dois filtros GFA em série entre a saída do tubo de alimentação de sólido e a entrada do sistema. De forma a garantir que os filtros usados se encontravam secos e com peso

constante, estes foram previamente secos em estufa a 105 °C durante 1h e posteriormente exsicados durante aproximadamente 8h. Após a realização do ensaio, os filtros e o sólido recolhido são submetidos ao mesmo processo de secagem e de estabilização de peso, sendo então determinada a massa de sólido alimentada por comparação com a pesagem efectuada aos mesmos filtros antes da experiência. Para a saída do sistema repete-se o procedimento anterior, apenas diferindo:

- no tempo de realização do ensaio experimental, que nesta situação foi de aproximadamente 1h uma vez que os sistemas reaccionais estudados apresentam eficiências de captura de sólido elevadas (>90%), e consequentemente, é necessário incrementar ao tempo de realização do ensaio para se obter uma massa de sólido significativa no filtro à saída do sistema reaccional;
- no local onde se encontrava instalado o porta filtros com os filtros GFA, sendo neste caso à saída do sistema reaccional.

3.2.2 Ensaio de remoção de HCl com partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

O estudo experimental de remoção de HCl no sistema reaccional foi efectuado fazendo contactar uma corrente deste gás diluído em N_2 com partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ transportadas numa corrente de N_2 . O caudal total de gás à entrada do sistema reaccional foi da ordem dos $2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$ para todas as experiências. As variáveis operatórias cuja influência se estudou foram:

- Concentração de HCl na corrente gasosa à entrada do sistema reaccional ($C_{A_{ent.}}$);
- Caudal mássico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alimentado ao sistema reaccional ($W_{ent.}$);
- Humidade relativa da corrente gasosa humidificada ($H.R_{ch}$);
- Temperatura dos gases e da reacção (T);
- Duração do ensaio experimental (t).

As variáveis monitorizadas foram o caudal molar de HCl à entrada e à saída do sistema reaccional (monitorização em contínuo) e a quantidade de cloretos presentes no sólido capturado no sistema reaccional e no filtro existente à saída do sistema reaccional.

O caudal total de gás à entrada do sistema reaccional (Q) foi aproximadamente de $2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$ para todas as experiências, dado que o caudal de gás de arraste das partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, adequado ao bom funcionamento do alimentador de reagente sólido, deveria ser aproximadamente

de $2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$, como se referiu no ponto 3.1.2, e o caudal da corrente humidificada máximo admissível, sem que se verificasse arrastamento de água da coluna de humidificação, era da ordem dos $0,4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$ (Apêndice A.1). O incremento no caudal total, recorrendo à linha de N_2 existente à saída do ciclone desaglomerador, não se tornou viável para o presente estudo dado que não só iria diminuir o tempo médio de residência do gás nos sistemas reaccionais, como também o teor de humidade relativa nestes. Para a concentração de HCl à entrada do sistema reaccional ($C_{A_{ent.}}$) seleccionaram-se concentrações entre 1×10^{-2} e $2 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$ tendo-se variado o caudal mássico de reagente sólido alimentado ao sistema reaccional ($W_{B_{ent.}}$) de forma a se obter a maior amplitude possível em (R/RE). A temperatura de reacção (T) seleccionada foi da ordem dos 53°C dado ser a temperatura para a qual a eficiência de remoção do HCl com partículas de Ca(OH)_2 se mostrou máxima com um ciclone Stairmand HE modificado sem recirculação (Fonseca, 1999).

A execução de um ensaio experimental de remoção de HCl gasoso com partículas de Ca(OH)_2 inicia-se com a preparação prévia dos filtros GFA a serem utilizados na determinação do caudal de sólido à saída do sistema reaccional. Para isso, e tendo como finalidade secar os filtros, estes são colocados numa estufa a 105°C durante cerca de uma hora e de seguida num exsiccador sob vácuo durante pelo menos 8 horas. Um pouco antes de se iniciar o ensaio experimental, os filtros são pesados numa balança analítica e colocados no respectivo suporte.

Cada ensaio experimental principia pelo aquecimento do forno, da fita de aquecimento do tubo de alimentação das partículas de Ca(OH)_2 ao sistema reaccional e dos banhos termostáticos, para as temperaturas previamente seleccionadas. De seguida, procede-se à regulação das correntes gasosas de N_2 e HCl para os caudais e pressões pretendidas, assim como à preparação do sistema de detecção de HCl à entrada e à saída do sistema reaccional. Uma vez atingida a estabilidade na corrente de alimentação de HCl , procede-se à medição do caudal de HCl a montante do sistema reaccional conforme descrito na secção 3.1.1.3. Concluída esta etapa, e caso o caudal de ácido determinado não esteja dentro da gama pretendida, procede-se a nova regulação das válvulas existentes na linha de HCl puro e após estabilização repete-se a medição do caudal de HCl à entrada do sistema reaccional. Caso contrário, procede-se à alimentação da corrente de HCl/N_2 e da corrente de N_2 que irá transportar as partículas de Ca(OH)_2 ao sistema reaccional e inicia-se a humidificação da corrente de N_2 (dirigindo-a para a coluna de humidificação). Quando a humidade estabiliza, inicia-se a aquisição de dados no frasco absorvedor de gases à saída do sistema reaccional, iniciando-se a determinação do caudal molar de ácido à saída do sistema reaccional na ausência de

reacção $\left(F_{A_{ent.}_{saí.}}\right)$. Determinado $F_{A_{ent.}_{saí.}}$, liga-se o alimentador de partículas, dando assim início à alimentação de reagente sólido. A experiência prolonga-se até se atingir o tempo máximo previsto (cerca de 10 minutos), ao fim do qual se interrompe a aquisição de dados e a alimentação de reagente sólido e de gás contaminado ao sistema. O sistema reaccional é então parcialmente desmontado, recolhendo-se o máximo possível de sólido presente no seu interior, por lavagem com etanol, assim como o sólido presente na tubagem imediatamente a montante do sistema, onde já ocorreu o contacto da corrente de HCl com o reagente sólido (fracção SR). O sólido existente no porta-filtros e no filtro à saída do sistema reaccional (fracção F) é também recolhido, por lavagem com etanol, e, tal como o sólido recolhido no sistema reaccional, é seco, exsiccado e pesado segundo o procedimento usual. Posteriormente, o sólido de cada fracção é dissolvido, separadamente, em água destilada. As soluções aquosas obtidas após filtração são analisadas quanto ao seu teor em cloretos recorrendo a um método potenciométrico (Clesceri *et al.*, 1998). No Apêndice B, apresenta-se uma breve descrição do método e da metodologia usada.

Por último, procede-se à limpeza de toda a instalação experimental. Para a linha de alimentação de HCl puro é alimentada uma corrente gasosa contendo apenas N₂ durante uns minutos. O sistema reaccional e toda a tubagem onde ocorre o contacto entre o gás e as partículas de reagente sólido são removidos da instalação e lavados com água de forma a garantir a total remoção de sólido.

3.3 Tratamento dos dados experimentais

3.3.1 Caracterização dos sistemas reaccionais na ausência de reacção

A caracterização dos sistemas reaccionais na ausência de reacção baseou-se na determinação da eficiência fraccional e da eficiência global de captura das partículas sólidas de Ca(OH)_2 .

3.3.1.1 Eficiência global de captura

A eficiência global de captura das partículas sólidas no sistema reaccional, na ausência de reacção, foi determinada pela razão entre o caudal mássico de Ca(OH)_2 retido no sistema $(W_{B_{ent.}} - W_{B_{saí.}})$ e o verificado à entrada deste, ou seja:

$$\eta_{\text{Ca(OH)}_2} (\%) = \left(\frac{W_{B_{ent.}} - W_{B_{saí.}}}{W_{B_{ent.}}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

em que $W_{B_{ent.}}$ e $W_{B_{saí.}}$ são o caudal mássico de Ca(OH)_2 à entrada e à saída do sistema reaccional, respectivamente. Estes caudais, por sua vez, são determinados pela razão entre a massa de sólido recolhida, em filtro GFA, à entrada $(m_{B_{ent.}})$ ou à saída do sistema reaccional $(m_{B_{saí.}})$ e a duração do ensaio experimental (t) , ou seja para $W_{B_{ent.}}$ teremos:

$$W_{B_{ent.}} = \frac{m_{B_{ent.}}}{t} \quad (3.2)$$

e para $W_{B_{saí.}}$:

$$W_{B_{saí.}} = \frac{m_{B_{saí.}}}{t} \quad (3.3)$$

3.3.1.2 Eficiência fraccional

A eficiência fraccional no sistema reaccional $\left(\eta_{Ca(OH)_2,d}\right)$, isto é, o valor da eficiência para um dado diâmetro de partícula (d) de $Ca(OH)_2$ foi determinada por:

$$\eta_{Ca(OH)_2,d}(\%) = \left(\frac{(W_{B_{ent.}} \cdot f.m_{ent.})_d - (W_{B_{saí.}} \cdot f.m_{saí.})_d}{(W_{B_{ent.}} \cdot f.m_{ent.})_d} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

em que $W_{B_{ent.}}$, $f.m_{ent.}$ e $W_{B_{saí.}}$, $f.m_{saí.}$ são o caudal mássico de $Ca(OH)_2$ e a fracção mássica, para cada diâmetro de partícula, obtida pela distribuição granulométrica para a corrente de entrada e de saída do sistema reaccional, respectivamente.

3.3.2 Ensaio de remoção de HCl com $Ca(OH)_2$

3.3.2.1 Determinação do caudal molar de HCl à entrada e à saída do sistema reaccional

O caudal molar de HCl à entrada do sistema reaccional $(F_{A_{ent.}})$ foi determinado fazendo borbulhar a corrente gasosa (N_2/HCl) sem humidade a montante do sistema reaccional e, portanto, a montante da sua mistura com a corrente de arraste de reagente sólido, durante um tempo rigorosamente medido (cerca de 10 minutos) num frasco lavador de gases com câmara lateral (absorvedor de gases), onde se encontrava submerso um eléctrodo de pH, conforme se descreveu no ponto 3.1.1.3. O caudal molar de HCl foi então determinado pelo declive da recta H^+ vs tempo recorrendo-se para tal à aplicação de um Teste F (Apêndice C).

Quando a corrente contendo HCl é enviada ao sistema reaccional e se mistura com a corrente gasosa que irá transportar as partículas de reagente sólido, o caudal total à entrada e, consequentemente, à saída do sistema reaccional é de $\approx 2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$ sendo então necessário dividir a corrente gasosa de saída do sistema reaccional em duas fracções como já se referiu no ponto 3.1.1.3. Assim, e na ausência de reacção, o caudal molar de HCl na fracção do caudal de gás que é enviada ao absorvedor de gases $(F_{A_{ent._saí.}})$ corresponde a $F_{A_{ent.}} \cdot \alpha_{válv.}$ sendo $\alpha_{válv.}$ a fracção

do caudal de gás que é enviada ao absorvedor de gases e que toma o valor de 11,0% (Apêndice A.1). Experimentalmente, verificou-se que o valor encontrado para $F_{A_{ent.}_{saí.}}$ era consideravelmente inferior (a diferença relativa das médias era de 22%) ao esperado (baseado no valor de $F_{A_{ent.}}$ determinado). A discrepância verificada entre o valor encontrado e o esperado para $F_{A_{ent.}_{saí.}}$ está associada ao facto de a corrente de HCl, quando reencaminhada para o sistema reaccional, ficar submetida a perdas de carga superiores às verificadas aquando da medição de $F_{A_{ent.}}$, pois passa a estar em contacto com a corrente gasosa de alimentação de reagente sólido ao sistema reaccional e a percorrer toda a instalação experimental existente entre a entrada do sistema reaccional e o absorvedor de gases à saída do sistema. Assim, $F_{A_{ent.}}$ toma um novo valor (menor), $F_{A_{ent.}_{corr.}}$, que é desconhecido, passando apenas a ser possível a sua determinação com base no caudal molar de HCl determinado na fracção da corrente de saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases ($F_{A_{ent.}_{saí.}}$), e no valor de $\alpha_{válv.}$, ou seja:

$$F_{A_{ent.}_{corr.}} = \frac{F_{A_{ent.}_{saí.}}}{\alpha_{válv.}} \quad (3.5)$$

No entanto, é importante referir que a determinação de $F_{A_{ent.}}$ a montante do sistema reaccional, serviu como ponto de orientação para se conhecer, antes de se proceder à humedificação e reencaminhamento desta corrente ao sistema reaccional, se o caudal molar de ácido estava ou não dentro da gama pretendida.

O caudal molar de HCl na fracção da corrente de saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases na ausência ($F_{A_{ent.}_{saí.}}$) ou na presença ($F_{A_{saí.}}$) de reacção foi determinado usando a mesma metodologia seguida para a determinação de $F_{A_{ent.}}$, descrita acima.

3.3.2.2 Determinação das perdas de cloro no sistema reaccional

Todo o cloro que é alimentado ao sistema reaccional sob a forma de HCl pode abandonar o sistema como produto sólido da reacção ($F_{Cl_{rea}^-}$) ou como HCl não removido ($\frac{F_{A_{saí.}}}{\alpha_{válv.}}$).

As perdas de cloro no sistema reaccional ($Perdas_{Cl^-}$), devido a não se conseguir a remoção total do sólido capturado no sistema, e inevitáveis em sistemas deste tipo, foram contabilizadas percentualmente como:

$$Perdas_{Cl^-} (\%) = \left(\frac{F_{A_{ent. corr}} - \frac{F_{A_{saí.}}}{\alpha_{válv.}} - F_{Cl_{rea}^-}}{F_{A_{ent. corr}}} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

sendo $F_{Cl_{rea}^-}$ determinado por:

$$F_{Cl_{rea}^-} = \frac{(Cl_{SR+F}^-)_{exp.}}{t} \quad (3.7)$$

em que $(Cl_{SR+F}^-)_{exp.}$ é a quantidade de cloretos, em moles, encontrada na amostra de sólido recolhida (fracção SR e fracção F) (Apêndice B.1) e t é o tempo de duração do ensaio experimental.

3.3.2.3 Determinação do caudal médio de reagente sólido à entrada do sistema reaccional

O alimentador de reagente sólido ($Ca(OH)_2$) utilizado permite variações no caudal de sólido introduzido no gás da ordem dos 25%, devido a limitações inerentes ao seu funcionamento (Wright, 1950), assim como variações no caudal de reagente sólido alimentado ao sistema reaccional em função das perdas de carga a que a corrente de transporte das partículas de reagente sólido está submetida. Perante o exposto, nos ensaios de remoção de HCl com $Ca(OH)_2$, só foi possível quantificar o caudal de reagente sólido alimentado ao sistema reaccional após a conclusão de cada ensaio experimental.

No final de um ensaio experimental, a ocorrência de perda de sólido, quando este é recolhido para a determinação do seu teor em cloretos, é inevitável dado que, não só se encontra bastante aderente às paredes dos componentes da instalação experimental onde coexistem as correntes de sólido e de ácido, como também devido ao facto dos ciclones de recirculação apresentarem uma configuração que dificulta esta tarefa. Assim sendo, decidiu-se que o caudal de

reagente sólido alimentado ao sistema reaccional seria determinado efectuando um balanço material ao cloro.

Assumindo perdas nulas, isto é, considerando que todo o sólido capturado no sistema reaccional é recolhido para a determinação de cloretos, a quantidade de ácido (em moles) que reagiu originando o produto da reacção (Cl_{rea}^-) , recorrendo a um balanço material ao cloro, é dada por:

$$Cl_{rea}^- = t \left(F_{A_{ent.}_{corr}} - \frac{F_{A_{saí.}}}{\alpha_{válv.}} \right) \quad (3.8)$$

em que t é o tempo de duração do ensaio experimental, $F_{A_{ent.}_{corr}}$ o caudal molar corrigido de HCl à entrada do sistema reaccional, $F_{A_{saí.}}$ o caudal molar de HCl medido no absorvedor de gases à saída do sistema reaccional na presença de reacção e $\alpha_{válv.}$ a fracção do caudal de gás à saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases.

Uma vez que a recolha de sólido após a realização de uma experiência não é total, a quantidade de cloretos, em moles, encontrada na amostra de sólido recolhida (fracção SR e fracção F) $\left[(Cl_{SR+F}^-)_{exp.} \right]$ é inferior à obtida pelo balanço material ao cloro (Cl_{rea}^-) , pelo que a massa total de sólido existente nas fracções SR e F $(m_{sól.}_{SR+F})$ seria de:

$$m_{sól.}_{SR+F} = \frac{Cl_{rea}^-}{(Cl_{SR+F}^-)_{exp.}} (m_{sól.}_{SR+F})_{exp.} \quad (3.9)$$

No final de um ensaio experimental, o sólido existente no sistema reaccional é devido não só ao $Ca(OH)_2$ alimentado e que não reagiu, como também ao produto da reacção formado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$). Uma vez que o reagente sólido e o produto da reacção apresentam massas molares diferentes é necessário corrigir esta massa, descontando a massa correspondente ao $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e acrescentando a correspondente massa de $Ca(OH)_2$. Assim, a massa total de $Ca(OH)_2$ nas fracções SR e F é determinada por:

$$m_{Ca(OH)_2}_{SR+F} = m_{sól.}_{SR+F} + \frac{Cl_{rea}^-}{2} (M_{Ca(OH)_2} - M_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}) \quad (3.10)$$

em que $(m_{sól.}_{SR+F})_{exp.}$ é a massa de amostra de sólido recolhida (fracção SR e fracção F) no final de cada ensaio experimental e $M_{Ca(OH)_2}$, $M_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}$ são as massas molares do hidróxido de cálcio e do cloreto de cálcio dihidratado, respectivamente.

O caudal mássico de reagente sólido ($Ca(OH)_2$) alimentado ao sistema reaccional ($W_{B_{ent.}}$), para cada ensaio experimental, é então obtido pela razão entre a massa total de $Ca(OH)_2$ nas fracções SR e F, $m_{Ca(OH)_2}_{SR+F}$, e a duração do ensaio experimental (t):

$$W_{B_{ent.}} = \frac{m_{Ca(OH)_2}_{SR+F}}{t} \quad (3.11)$$

3.3.2.4 Determinação da eficiência global de captura de sólido na presença de reacção

3.3.2.4.1 Sistema reaccional

Quando os presentes sistemas reaccionais estiverem a funcionar como reactores (presença de reacção), verificar-se-á um incremento no tamanho dos grãos que constituem as partículas do reagente sólido dado que o volume molar do produto da reacção formado é 2,37 vezes superior ao volume molar do reagente sólido (Duo *et al.*, 1995; Fonseca, 1999; Zhan, 1999). No caso limite de a conversão do reagente sólido ser máxima (76,0%, ver Apêndice H) o diâmetro dos grãos aumentará 26,7% (dado que $R_{r_{máx.}} = 1.90 \times 10^{-7}$ m, ver Apêndice H) e, consequentemente, poder-se-ão verificar alterações (incremento) na eficiência global de captura de sólido no sistema reaccional. Perante o exposto, e tendo em vista a posterior modelação dos sistemas reaccionais estudados, procedeu-se à determinação da eficiência global de captura de sólido na presença de reacção.

Assim, a eficiência global de captura das partículas sólidas, na presença de reacção, no sistema reaccional $\left[(\eta_{capt.tot.})_{SR} \right]$ é calculada através de um balanço material global ao sistema reaccional, ou seja, com base nos caudais mássicos de reagente sólido à entrada ($W_{B_{ent.}}$) e à saída ($W_{B_{saí.}}$) do sistema reaccional. Na presença de reacção, e como já se mencionou anteriormente, o caudal de sólido à saída do sistema reaccional ($W_{saí.}$) e que ficou capturado no filtro corresponderá não só ao reagente sólido que não reagiu ($Ca(OH)_2$) mas também ao produto da reacção formado

($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O caudal mássico de reagente sólido à saída do sistema ($W_{B_{saí.}}$) é então determinado por:

$$W_{B_{saí.}} = W_{saí.} + \frac{Cl_F^-}{t} (M_{Ca(OH)_2} - M_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}) \quad (3.12)$$

sendo Cl_F^- a quantidade de cloretos, em moles, encontrada na amostra de sólido recolhida na fracção F e $M_{Ca(OH)_2}$, $M_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}$ são as massas molares do hidróxido de cálcio e do cloreto de cálcio dihidratado, respectivamente.

A eficiência global de captura das partículas sólidas, na presença de reacção, para os sistemas reaccionais estudados, em percentagem, é então calculada por:

$$(\eta_{capt.tot.})_{SR} (\%) = \left(1 - \frac{W_{B_{saí.}}}{W_{B_{ent.}}} \right) \times 100 \quad (3.13)$$

3.3.2.4.2 Reactor ciclone

A eficiência global de captura das partículas sólidas no reactor ciclone $\left[(\eta_{capt.tot.})_{rc} \right]$ pode ser calculada da mesma forma que $(\eta_{capt.tot.})_{SR}$, ou seja, tendo por base o caudal mássico de reagente sólido à entrada ($W_{B_{ent.}}$) e à saída ($W_{B_{saí.}}$) do sistema reaccional. No entanto, e uma vez que, nos ciclones de recirculação, há recirculação de sólido ao reactor ciclone, é necessário contabilizar a fracção de recirculação de sólido ($f_{r_{sól.}}$) na determinação de $(\eta_{capt.tot.})_{rc}$, obtendo-se então:

$$(\eta_{capt.tot.})_{rc} (\%) = \left(\frac{W_{B_{ent.}} - W_{B_{saí.}}}{W_{B_{ent.}} + W_{B_{saí.}} \frac{f_{r_{sól.}}}{1 - f_{r_{sól.}}}} \right) \times 100 \quad (3.14)$$

3.3.2.5 Determinação da razão R/RE à entrada do sistema reaccional

A razão entre a quantidade de Ca(OH)_2 e de HCl alimentadas ao sistema reaccional, em cada instante (R), é uma variável operatória importante. Neste trabalho utilizou-se a notação (R/RE) para o quociente entre a razão molar actual e a razão estequiométrica:

$$R/RE = \frac{\frac{W_{B_{ent.}}}{F_{A_{ent.}_{corr}}}}{\frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{2}} \quad (3.15)$$

em que $F_{A_{ent.}_{corr}}$ representa o caudal molar corrigido de HCl à entrada do sistema reaccional, $W_{B_{ent.}}$ o caudal mássico de reagente sólido à entrada do sistema reaccional e $M_{\text{Ca(OH)}_2}$ a massa molar do hidróxido de cálcio.

3.3.2.6 Determinação da eficiência de remoção do HCl

A eficiência de remoção do HCl no sistema reaccional e no filtro (existente à saída do sistema reaccional), η_{HCl} , foi determinada pela razão entre o caudal molar de ácido medido no absorvedor de gases à saída do sistema reaccional na ausência de reacção ($F_{A_{ent.}_{saí.}}$) e o mesmo caudal na presença desta ($F_{A_{saí.}}$), ou seja:

$$\eta_{\text{HCl}}(\%) = \left(\frac{F_{A_{ent.}_{saí.}} - F_{A_{saí.}}}{F_{A_{ent.}_{saí.}}} \right) \times 100 \quad (3.16)$$

Tendo em consideração que, o filtro existente à saída do sistema reaccional, tem como principal finalidade reter o sólido que escapa ao sistema reaccional e que iria interferir no sistema de detecção do HCl, a eficiência de remoção do HCl no sistema reaccional é ligeiramente inferior (a diferença absoluta das médias é de 2,6% no CR 2 e de 1,3% no St HE e no CR 2.6) à encontrada para η_{HCl} . Pondo a hipótese de o sólido chegar ao filtro com uma conversão igual à atingida no

sistema reaccional, X_{SR} , a eficiência de remoção do HCl considerando apenas o sistema reaccional ($\eta_{HCl_{SR}}$), é então dada por:

$$\eta_{HCl_{SR}} (\%) = \left(\frac{F_{A_{ent.}_{corr}} - F'_{A_{saí.}}}{F_{A_{ent.}_{corr}}} \right) \times 100 \quad (3.17)$$

em que $F'_{A_{saí.}}$ é o caudal molar de HCl à saída do sistema reaccional e que é enviado ao filtro, na presença de reacção.

Tendo em conta as amostras de sólido existentes, no final de cada ensaio experimental, no sistema reaccional, fracção SR, ($m_{sól.}_{SR}$) e no filtro, fracção F, ($m_{sól.}_F$) e a quantidade de cloretos em cada uma delas, Cl_{SR}^- e Cl_F^- , respectivamente, a quantidade de cloretos, em moles, removida no filtro (Cl_{F-SR}^-) é calculada através de:

$$Cl_{F-SR}^- = Cl_F^- - \frac{m_{sól.}_F}{m_{sól.}_{SR}} Cl_{SR}^- \quad (3.18)$$

sendo, o caudal molar de HCl à saída do sistema reaccional e que é enviado ao filtro, na presença de reacção ($F'_{A_{saí.}}$) determinado por:

$$F'_{A_{saí.}} = \frac{F_{A_{saí.}}}{\alpha_{válv.}} + \frac{Cl_{F-SR}^-}{t} \quad (3.19)$$

em que t é o tempo de cada ensaio experimental, $F_{A_{saí.}}$ o caudal molar de HCl na fracção da corrente de saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases, na presença de reacção e $\alpha_{válv.}$ a fracção do caudal de gás à saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases.

3.3.2.7 Determinação da conversão do reagente sólido

A conversão do reagente sólido foi calculada através de um balanço ao cálcio. Assim, a conversão do Ca(OH)_2 , relativamente ao Ca(OH)_2 alimentado ao sistema reaccional, e que ficou retido no sistema, essencialmente no reactor ciclone, (X_{SR}) foi calculada por:

$$X_{SR}(\%) = \left(\frac{\frac{Cl_{SR}^-}{2}}{\frac{m_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}}} \right) \times 100 \quad (3.20)$$

em que Cl_{SR}^- representa a quantidade total de cloretos (em moles) existente no sistema reaccional e $m_{\text{Ca(OH)}_2}$ a massa total de Ca(OH)_2 alimentada ao sistema reaccional, a qual é igual a $m_{\text{Ca(OH)}_2}_{SR+F}$ (massa total de Ca(OH)_2 existente nas fracções SR e F).

Uma vez que, a eficiência global de captura das partículas sólidas no sistema reaccional não é de 100%, algum sólido escapa ao sistema e deste modo a conversão total do reagente sólido no sistema reaccional $(X_{SR_{tot.}})$ é ligeiramente superior a X_{SR} (a diferença absoluta das médias é de 0,7% para o CR 2 e para o St HE e de 2,1% para o CR 2.6) e é determinada por:

$$X_{SR_{tot.}}(\%) = \left(\frac{X_{SR}}{(\eta_{capt.tot.})_{SR}} \right) \times 100 \quad (3.21)$$

sendo $(\eta_{capt.tot.})_{SR}$ a eficiência global de captura das partículas de sólido no sistema reaccional, na presença de reacção.

No filtro, existente à saída do sistema reaccional, a conversão do Ca(OH)_2 , relativamente ao Ca(OH)_2 alimentado ao sistema reaccional, (X_F) será por sua vez determinada por:

$$X_F (\%) = \left(\frac{\frac{Cl_F^-}{2}}{\frac{m_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}}} \right) \times 100 \quad (3.22)$$

sendo Cl_F^- a quantidade total de cloretos (em moles) existente no filtro. O sólido que chega ao filtro, como já se referiu anteriormente, é o sólido que escapa ao sistema reaccional e, consequentemente, este sólido já se encontrará parcialmente convertido, levando a que os cloretos determinados na fracção recolhida no filtro (fracção F) correspondam não só ao ácido que foi removido no filtro, como também ao que foi previamente removido no sistema reaccional.

4

Resultados Experimentais

Neste capítulo são apresentados os principais resultados experimentais obtidos laboratorialmente, nos ensaios realizados para a caracterização dos sistemas reaccionais na ausência de reacção e na remoção de HCl na presença de Ca(OH)_2 sólido.

A caracterização dos sistemas reaccionais na ausência de reacção baseou-se na determinação da eficiência fraccional e da eficiência global de captura das partículas sólidas de Ca(OH)_2 . Os resultados obtidos de eficiência global de captura das partículas de Ca(OH)_2 no CR 2 foram comparados com os obtidos por Cândido (2000) para um ciclone de recirculação semelhante.

Para os ensaios de remoção de HCl efectuou-se uma comparação, com base nos valores alcançados da eficiência de remoção do ácido e da conversão do reagente sólido, entre os dois ciclones de recirculação (CR 2 e CR 2.6) e o ciclone Stairmand HE modificado (St HE), sem recirculação, em condições experimentais semelhantes.

4.1 Caracterização dos sistemas reaccionais na ausência de reacção

A caracterização dos sistemas reaccionais na ausência de reacção baseou-se na determinação da eficiência fraccional e da eficiência global de captura das partículas sólidas de Ca(OH)_2 .

4.1.1 Eficiência fraccional

As eficiências fraccionais foram determinadas apenas para os ciclones de recirculação (CR 2 e CR 2.6). Estas eficiências foram obtidas para as condições experimentais apresentadas na Tabela 4.1 e recorrendo à distribuição granulométrica (Apêndice D.1) obtida num granulómetro Coulter LS230.

Tabela 4.1 – Condições experimentais utilizadas na determinação das eficiências fraccionais dos CR's

Condições operatórias	Sistema reaccional	
	CR 2	CR 2.6
$Q \times 10^4$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)	2,5 – 4,8	2,9
$f_{r_{\text{gás}}}$ (%)	10 – 14	14
$W_{B_{\text{ent.}}} \times 10^7$ (kg s^{-1})	0,91 – 2,4	0,64 – 2,5
$C_{B_{\text{ent.}}}$ ($\text{mg m}^{-3}\text{N}$)	226 – 961	221 – 854
$v_{\text{ent.}}$ (mN s^{-1})	8,8 – 17,9	6,5

Conforme apresentado na Tabela 4.1, no CR 2 foi estudada a eficiência fraccional deste sistema para diferentes caudais de gás (Q) e de sólido ($W_{B_{\text{ent.}}}$) à entrada do sistema reaccional, no entanto, para cada caudal de gás o caudal mássico de sólido manteve-se constante. Consequentemente, os resultados obtidos reflectem simultaneamente a influência da variação da velocidade à entrada do ciclone RS_VHE, $v_{\text{ent.}}$, (determinada pela razão entre o caudal de gás (Q_{rc} , Equação (5.3)) e a secção, à entrada do ciclone RS_VHE) como também da concentração de sólido (variação do caudal de gás e de sólido). No CR 2.6 trabalhou-se a um caudal de gás constante

e, por conseguinte, a uma velocidade de entrada constante, tendo-se então procedido apenas à variação do caudal de sólido. No entanto, é relevante referir que o estudo da influência das diferentes condições (por exemplo, da velocidade de entrada ou do caudal de sólido) no comportamento dos ciclones (recirculação e/ou RS_VHE) é um assunto já extensivamente estudado (Salcedo e Pinho, 2003; Salcedo *et al.*, 2004; Salcedo *et al.*, 2007) e que está fora do âmbito do presente trabalho.

Perante o exposto, os resultados para o CR 2 são apresentados em função da variação do caudal de gás à entrada do sistema reaccional (Q) e no CR 2.6 em função da variação da concentração média de reagente sólido à entrada do sistema reaccional ($C_{B_{ent.}}$).

Pela análise das curvas de distribuição granulométrica correspondente à corrente de entrada ao sistema reaccional, verificou-se que estas eram muito semelhantes, pelo que se decidiu considerar uma distribuição granulométrica média como representativa da entrada. Na Figura 4.1 apresentam-se exemplos das curvas de distribuição granulométrica: a da corrente média de entrada (\pm I.C. 95%), a da corrente de saída do CR 2 quando o caudal de N_2 é de $2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$ e a da corrente de saída do CR 2.6 quando a concentração média de reagente sólido à entrada do sistema reaccional é de $221 \text{ mg m}^{-3} \text{ N}$.

Como se pode verificar pela análise das curvas, a mediana da distribuição (d_{50}) passa de $2,1 \text{ }\mu\text{m}$ para $0,6 \text{ }\mu\text{m}$ ou para $0,9 \text{ }\mu\text{m}$, quando se recorre ao CR 2 ou ao CR 2.6, respectivamente.

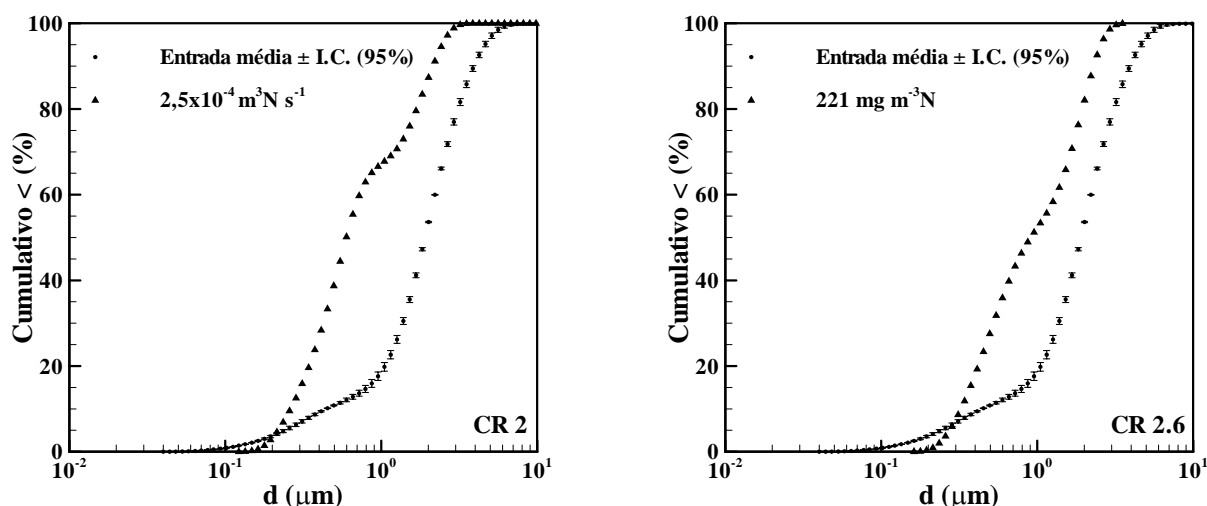


Figura 4.1 – Curvas de distribuição granulométrica da corrente média de entrada e de saída (CR 2 e CR 2.6).

As curvas de eficiência fraccional obtidas experimentalmente no CR 2 e no CR 2.6 (Apêndice D.1), encontram-se ilustradas na Figura 4.2. Para as partículas sub-micrométricas verifica-se uma anormal elevada eficiência de captura. Este facto está possivelmente associado à captura destas partículas pelas de maior diâmetro devido às condições de dispersão turbulenta no ciclone, tendo-se já verificado este comportamento, quer em outras experiências laboratoriais com partículas de CaCO_3 , quer em experiências à escala industrial, com ácido sulfanílico ou cinzas de pó de cortiça e madeiras (Salcedo e Pinho, 2003; Salcedo *et al.*, 2004; Salcedo *et al.*, 2007).

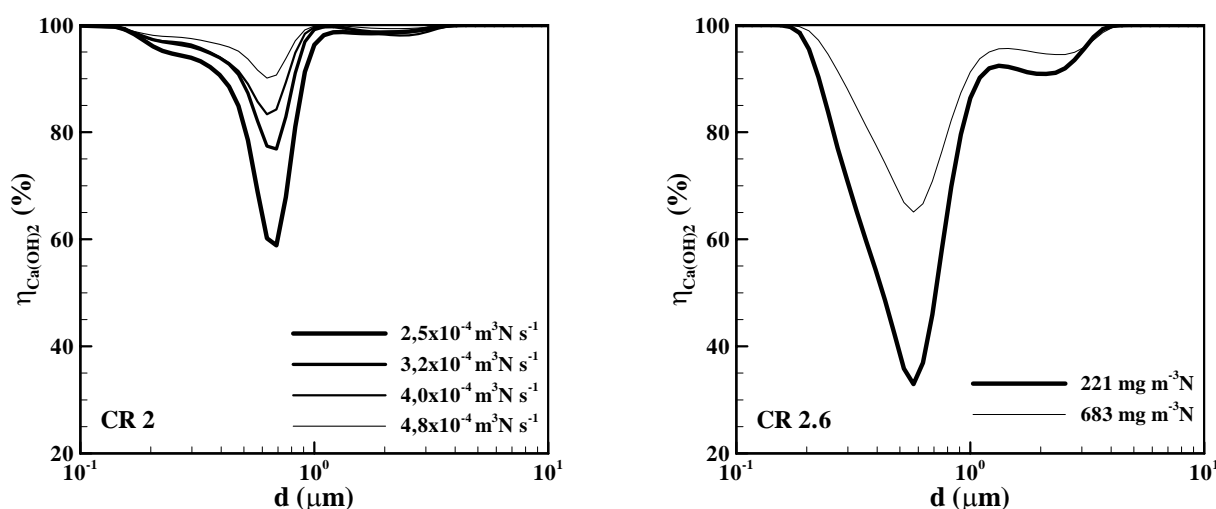


Figura 4.2 – Curvas experimentais de eficiência fraccional no CR 2 e no CR 2.6

Para estimar teoricamente a eficiência fraccional utilizou-se um simulador desenvolvido por Salcedo *et al.* (2007) para ciclones de recirculação. Neste simulador introduz-se as dimensões do ciclone RS_VHE e do concentrador, as condições operatórias e a distribuição granulométrica das partículas à entrada, obtendo-se a eficiência fraccional e global, para cada um dos ciclones (RS_VHE e concentrador), assim como para o ciclone de recirculação. O simulador emprega o modelo de Mothes e Löffler (1988) para o ciclone RS_VHE e o modelo de Salcedo *et al.* (2007), que é uma extensão do modelo de Mothes e Löffler (1988), para o ciclone de recirculação. A difusividade turbulenta, parâmetro utilizado na teoria de Mothes e Löffler (1988), foi estimada com base numa expressão empírica obtida por Salcedo e Coelho (1999).

Na Figura 4.3 apresentam-se as curvas de eficiência fraccional experimental e estimada teoricamente, recorrendo ao simulador desenvolvido por Salcedo *et al.* (2007), para o CR 2 e um caudal de N_2 de $2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{N s}^{-1}$. Verificou-se que, para todos os caudais estudados neste sistema (Apêndice D.1), a curva de eficiência fraccional teórica não prevê a ocorrência de um mínimo na eficiência para as partículas sub-micrométricas. Este fenómeno, embora já se encontre em estudo,

ainda não foi incorporado no modelo desenvolvido por Salcedo *et al.* (2007). No entanto, para diâmetros superiores ao diâmetro correspondente ao mínimo da eficiência, verifica-se um bom ajuste entre os valores experimentais e os estimados pela aplicação.

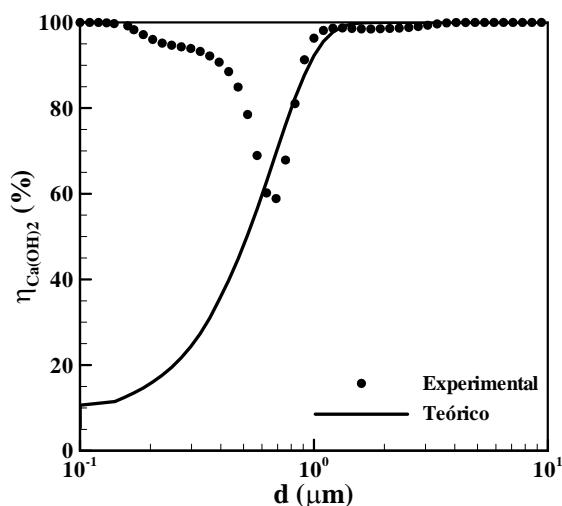


Figura 4.3 – Curvas de eficiência fraccional experimental e prevista pelo modelo de Salcedo *et al.* (2007), no CR 2 para $Q = 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$

Na Tabela 4.2 apresentam-se, para o CR 2, os valores dos caudais médios de reagente sólido nas correntes de entrada e de saída do sistema reaccional para os caudais de N_2 estudados e os intervalos de confiança associados à eficiência global média de captura de Ca(OH)_2 ($\eta_{\text{Ca(OH)}_2}$), na ausência de reacção, com um nível de confiança de 95%.

Tabela 4.2 – Caudal médio de sólido na corrente de entrada e de saída do CR 2 e respectiva eficiência global média de captura

$Q \times 10^4$ ($\text{m}^3 \text{ N s}^{-1}$)	$W_{B_{ent.}} \times 10^7$ (kg s^{-1})	$W_{B_{saf.}} \times 10^9$ (kg s^{-1})	$\eta_{\text{Ca(OH)}_2}$ (%)
2,5	2,4	5,3	$97,8 \pm 1,9$
3,2	1,5	2,3	$98,5 \pm 0,6$
4,0	0,91	1,5	$98,4 \pm 1,3$
4,8	1,8	1,4	$99,2 \pm 1,1$

Os resultados experimentais de eficiência global de captura de Ca(OH)_2 obtidos no CR 2, foram comparados com resultados experimentais anteriores, obtidos em condições experimentais e com um ciclone de recirculação semelhantes (Cândido, 2000).

Na Figura 4.4 apresentam-se os valores médios (\pm I.C. 95%) da eficiência global de captura, na ausência de reacção, para todas as experiências efectuadas no CR 2 e obtidas por Cândido (2000).

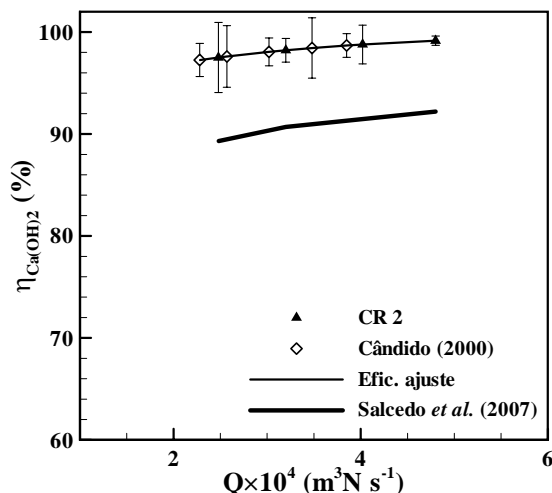


Figura 4.4 – Eficiência global de captura de Ca(OH)_2 em função do caudal de N_2 (Q) no CR 2

Como se pode constatar as eficiências globais de captura de Ca(OH)_2 no CR 2 são concordantes com as encontradas por Cândido (2000). A variação da eficiência global de captura com o caudal de N_2 alimentado ao sistema reaccional (Q), no CR 2, pode ser descrita por uma função de ajuste, obtida pelo método dos mínimos quadrados, do tipo:

$$\eta_{\text{Ca(OH)}_2} (\%) = \left[1 - e^{\left(-4,66 \times 10^4 Q - 2,53 \right)} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Assim, para um caudal de N_2 à entrada do sistema reaccional de $2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$, o CR 2 apresenta uma eficiência global de captura de Ca(OH)_2 , na ausência de reacção, de 98,0%.

Pela análise da Figura 4.4, verifica-se ainda que a eficiência global de captura teórica prevista pelo modelo de Salcedo *et al.* (2007) é consideravelmente inferior à obtida experimentalmente. Esta discrepância está associada ao facto deste modelo não incorporar a anormal elevada eficiência de captura das partículas sub-micrométricas, que no caso do Ca(OH)_2 utilizado, representam uma fracção muito significativa ($\approx 20\%$ em volume).

4.1.2 Eficiência global de captura das partículas sólidas de Ca(OH)_2

Realizaram-se várias experiências com o objectivo de caracterizar a eficiência global de captura de Ca(OH)_2 , na ausência de reacção, para os sistemas reaccionais seleccionados.

Para os sistemas reaccionais CR 2.6 e St HE, o caudal de N_2 à entrada do sistema reaccional (Q) foi de $2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$ e manteve-se constante, tendo sido variado o caudal de sólido (Ca(OH)_2) à entrada ($W_{ent.}$) entre $0,6 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}$ e $4,5 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}$ de modo a cobrir a gama de caudal de reagente sólido à entrada do sistema reaccional posteriormente usada nos ensaios de remoção de HCl.

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores para a eficiência global média de captura de Ca(OH)_2 ($\eta_{\text{Ca(OH)}_2}$), para os sistemas reaccionais estudados, com um nível de confiança de 95%.

Tabela 4.3 – Eficiências globais de captura de Ca(OH)_2 na ausência de reacção

Sistema reaccional	$\eta_{\text{Ca(OH)}_2}$ (%)
CR 2	98,0*
CR 2.6	89,3±1,7
St HE	93,2±1,0

* obtida no ponto 4.1.1

O CR 2 apresenta uma eficiência global de captura de Ca(OH)_2 , na ausência de reacção, superior quer à do CR 2.6 quer à do St HE. É importante salientar que, para além de a eficiência de captura do CR 2 ser superior à do St HE, o St HE apresenta quedas de pressão muito superiores às dos ciclones de recirculação (tipicamente 3 vezes superior), principalmente pelo facto de ter sido modificado por diminuição significativa do diâmetro do tubo de vórtice. Sem esta modificação a sua eficiência seria muito mais baixa ($\approx 57\%$) (Salcedo e Cândido, 2001).

4.2 Ensaio de remoção de HCl com Ca(OH)₂

Com a finalidade de avaliar as potencialidades da aplicação em contínuo de ciclones de recirculação à lavagem a seco de emissões gasosas contendo gases ácidos, efectuaram-se ensaios experimentais de remoção de HCl gasoso com partículas sólidas de Ca(OH)₂. Como sistema reaccional foram utilizados dois ciclones de recirculação (CR 2 e CR 2.6) e um ciclone Stairmand HE modificado (St HE). As condições operatórias e os respectivos intervalos de confiança a 95% apresentam-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Condições experimentais utilizadas nos ensaios de remoção de HCl com Ca(OH)₂

Condições operatórias	Sistema reaccional		
	CR 2	CR 2.6	St HE
$C_{A_{ent.}} \times 10^2$ (mol m ⁻³)	0,35 – 2,8	0,69 – 1,8	0,76 – 1,8
$W_{B_{ent.}} \times 10^7$ (kg s ⁻¹)	1,1 – 9,2	1,0 – 6,7	1,4 – 6,9
$H.R.$ (%)	9,0±0,3	8,3±0,1	8,1±0,1
t (min)	11,6±0,9	11,6±0,8	10,8±0,1
$Q \times 10^4$ (m ³ N s ⁻¹)		2,9±0,1	
T (K)		326,2±0,4	

4.2.1 Reprodutibilidade dos ensaios experimentais

O estudo da reprodutibilidade dos ensaios foi efectuado recorrendo aos dados experimentais obtidos para a fracção da corrente gasosa de HCl à saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases. Seleccionaram-se duas experiências para cada um dos sistemas reaccionais, efectuadas em condições operatórias semelhantes. As condições operatórias e os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.5 e nas Figuras 4.5 a 4.7, respectivamente.

Tabela 4.5 – Condições operatórias referentes às experiências seleccionadas para avaliar a reprodutibilidade dos ensaios experimentais em cada sistema reaccional

Sistema reaccional	Exp.	Condições operatórias		
		$C_{A_{ent.}} \times 10^2$ (mol m ⁻³)	$W_{B_{ent.}} \times 10^7$ (kg s ⁻¹)	R / RE
CR 2	CR _{2_13}	1,10	1,85	1,3
	CR _{2_18}	1,07	2,01	1,4
CR 2.6	CR _{2.6_11}	1,11	2,98	2,1
	CR _{2.6_15}	1,12	2,87	2,0
St HE	St ₉	1,23	3,28	2,1
	St ₁₉	1,27	3,45	2,1

As Figuras 4.5 a 4.7 ilustram a variação da quantidade (em moles) de iões H^+ ao longo do tempo no absorvedor de gases, durante a determinação dos caudais molares de ácido na fracção da corrente gasosa de saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases, na ausência ($F_{A_{ent.}_{saf.}}$) e na presença ($F_{A_{saf.}}$) de reacção.

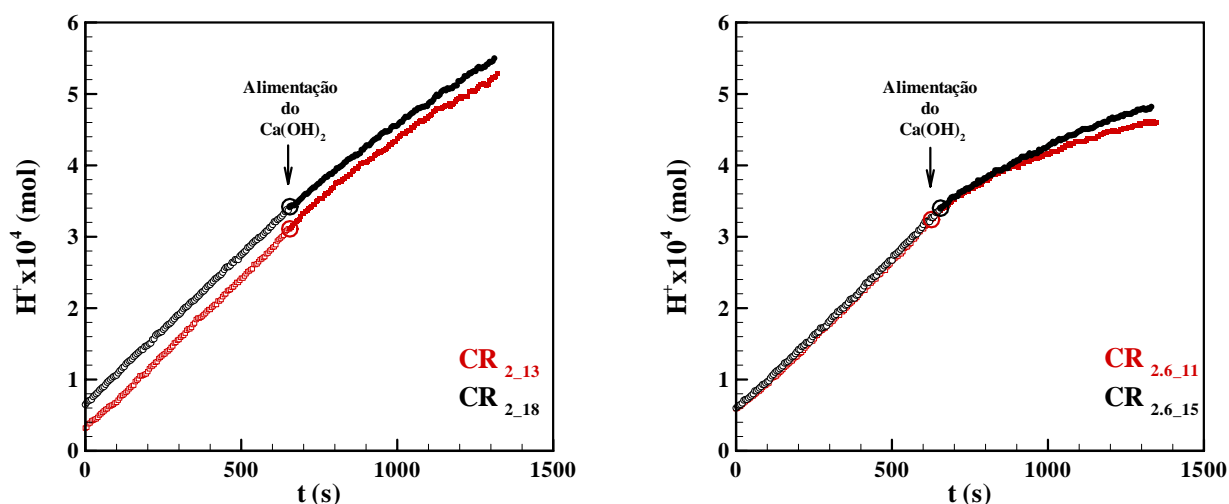


Figura 4.5 – Comparação dos resultados experimentais (H^+ vs tempo, no absorvedor de gases à saída do sistema reaccional) no CR 2 e no CR 2.6

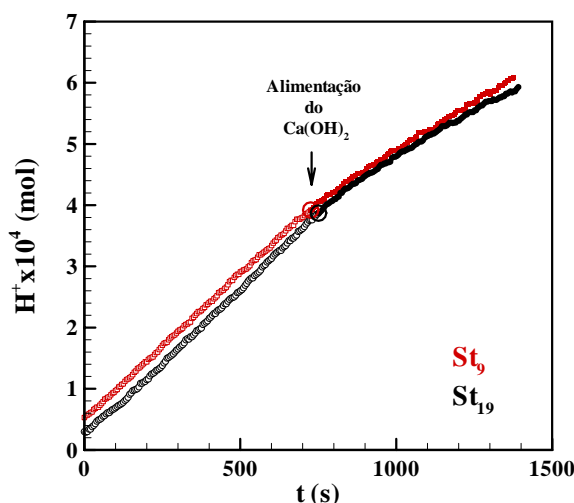


Figura 4.6 – Comparação dos resultados experimentais (H^+ vs tempo, no absorvedor de gases à saída do sistema reaccional) no St HE

Pela análise das Figuras 4.5 e 4.6 verifica-se que as experiências efectuadas em condições operatórias semelhantes, em cada sistema reaccional, apresentam uma boa reprodutibilidade, dado que, efectivamente o que é relevante em termos de reprodutibilidade, é a variação no declive antes e após a injeção do reagente sólido no sistema reaccional.

4.2.2 Influência da presença de humidade no gás

A humidade é uma das variáveis relevantes na remoção de HCl na presença de Ca(OH)_2 sólido. Assim, estudou-se a influência da humidade na eficiência de remoção do HCl. Na Figura 4.7 ilustra-se, para o CR 2, a evolução da quantidade (em moles) de iões H^+ presentes no absorvedor de gases à saída do sistema reaccional com o teor de humidade relativa no sistema reaccional (H.R.).

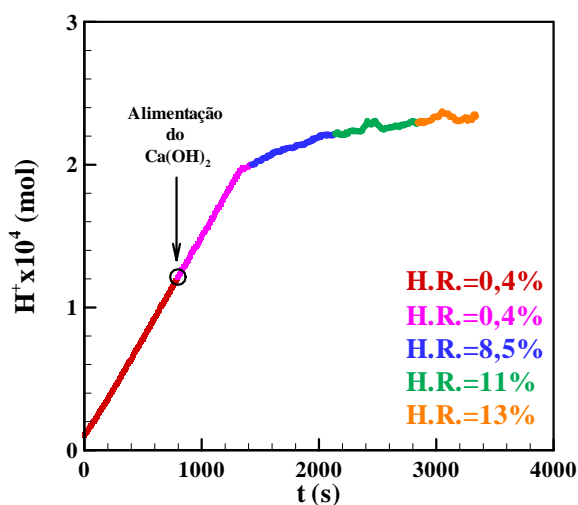


Figura 4.7 – Evolução da quantidade de iões H^+ no absorvedor de gases à saída do CR 2 para diferentes valores de humidade relativa no sistema reaccional

Verifica-se que, enquanto se alimenta apenas HCl, a quantidade de iões H^+ na solução do absorvedor de gases começa a aumentar com um declive aproximadamente constante (correspondente ao caudal molar de ácido alimentado). Quando se inicia a alimentação de Ca(OH)_2 esse declive mantém-se praticamente inalterado para níveis de humidade relativa baixos (0,4%). No entanto, em presença de reagente sólido, à medida que o teor de humidade aumenta no sistema reaccional, diminui a quantidade de iões H^+ que borbulham na solução do absorvedor, ou seja, aumenta a eficiência de remoção do HCl no sistema reaccional. No entanto, para valores de humidade relativa superiores a 8,5% o efeito do incremento do teor de humidade, para as presentes condições experimentais, deixa de ser significativo.

4.2.3 Perdas de cloro no sistema reaccional

Na Tabela 4.6 encontram-se os valores médios para as perdas de cloro no sistema reaccional ($Perdas_{Cl^-}$), determinadas de acordo com o procedimento descrito na secção 3.3.2.2 para os três sistemas reaccionais estudados, para um nível de confiança de 95%.

Tabela 4.6 – Perdas de cloro nos sistemas reaccionais	
Sistema reaccional	$Perdas_{Cl^-}$ (%)
CR 2	$15,5 \pm 4,5$
CR 2.6	$10,4 \pm 3,6$
St HE	$6,2 \pm 3,5$

Como se pode verificar, em média, as perdas no sistema reaccional são relativamente baixas e da mesma ordem de grandeza nos três sistemas reaccionais estudados, embora sejam superiores para os ciclones de recirculação, sobretudo para o de menor dimensão. Estas perdas são essencialmente devidas ao sólido retido nos diferentes componentes da instalação experimental desde o ponto de contacto das correntes de alimentação (partículas e HCl) até ao porta filtros localizado à saída do sistema reaccional. Verificou-se experimentalmente que este sólido é de difícil remoção, tendo-se recolhido o máximo possível de forma a se conseguir uma amostra representativa sendo o restante eliminado por lavagem com água como se referiu no ponto 3.2.2.

4.2.4 Eficiência global de captura das partículas de sólido na presença de reacção

Os valores médios (\pm I.C. 95%) da eficiência global de captura das partículas de sólido, na presença de reacção, no sistema reaccional $\left[\left(\eta_{capt.tot.} \right)_{SR} \right]$ e nos respectivos reactores ciclone $\left[\left(\eta_{capt.tot.} \right)_{rc} \right]$ encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Eficiências globais de captura de sólido na presença de reacção

Sistema reaccional	$(\eta_{capt.tot.})_{SR}$	$(\eta_{capt.tot.})_{rc}$
	(%)	(%)
CR 2	96,0±0,3	95,5±0,4
CR 2.6	91,8±0,6	90,6±0,6
St HE	96,4±0,5	---

A eficiência global de captura de sólido, nos presentes sistemas reaccionais, pelo facto de ocorrer reacção, tal como se previu no ponto 3.3.2.4 não difere muito da observada na ausência de reacção (Tabela 4.3), embora pareça ter diminuído para o CR 2 e aumentado para o St HE.

4.2.5 Influência do caudal de sólido e da concentração de HCl

4.2.5.1 Eficiência de remoção do ácido

Na Figura 4.8 ilustram-se os resultados obtidos, em todos os ensaios experimentais efectuados, para a eficiência de remoção do HCl (η_{HCl}) em função da razão R/RE nos sistemas reaccionais estudados (Apêndice D.2).

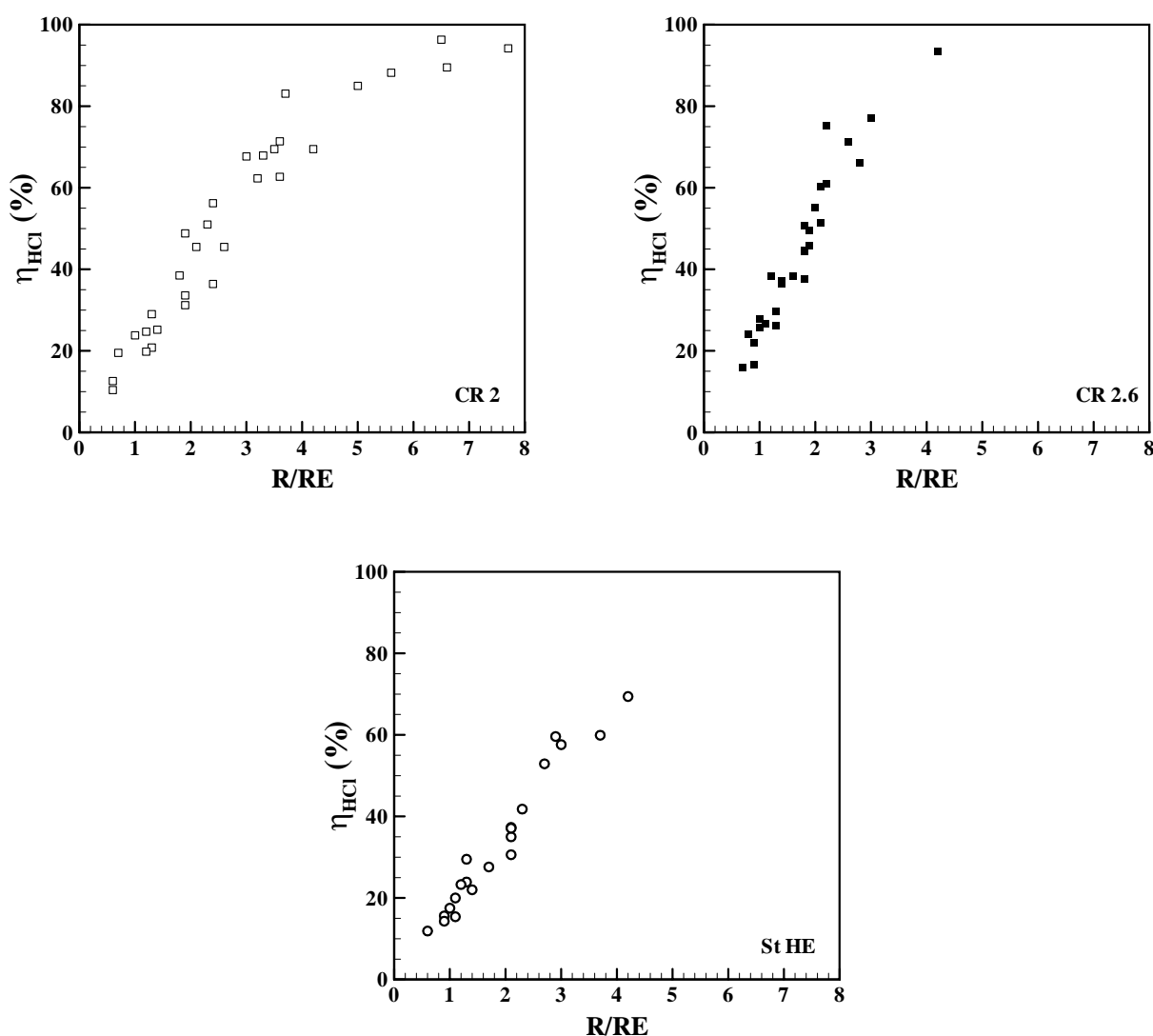


Figura 4.8 – Eficiência de remoção do HCl vs R/RE no CR 2, CR 2.6 e St HE

Pela análise da Figura 4.8 pode-se verificar que a eficiência de remoção do HCl aumenta com a razão R/RE , independentemente do sistema reaccional. Para os ciclones de recirculação foram atingidas remoções de ácido praticamente completas para R/RE de 4,2 e $R/RE > 6,5$ para o CR 2.6 e para o CR 2, respectivamente.

Para avaliar a influência do caudal de reagente sólido e da concentração de HCl alimentados ao sistema reaccional (traduzida pela razão R/RE) na η_{HCl} , foi necessário seleccionar grupos de experiências para cada sistema reaccional, de tal forma que, ou a concentração de ácido ou o caudal mássico de sólido se mantivessem constantes em cada grupo. A selecção de cada grupo de experiências teve por base não só englobar o maior número de dados experimentais como também de amplitude de valores de R/RE possíveis. Assim, num dos grupos a concentração média de HCl à

entrada do sistema reaccional ($C_{A_{ent.}}$) foi de $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$ e no outro de $1,8 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$. O outro grupo de experiências seleccionado foi para um caudal mássico de reagente sólido médio à entrada do sistema reaccional ($W_{B_{ent.}}$) de $2,0 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}$. Nas Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam-se as condições experimentais referentes aos grupos de experiências seleccionados para $C_{A_{ent.}}$ e para $W_{B_{ent.}}$ em cada sistema reaccional estudado, respectivamente.

Tabela 4.8 – Condições operatórias referentes às experiências seleccionadas para avaliar a influência de $W_{B_{ent.}}$ em cada sistema reaccional

Sistema reaccional	Condições operatórias							
	Exp.	$C_{A_{ent.}} \times 10^2$ (mol m ⁻³)	$W_{B_{ent.}} \times 10^7$ (kg s ⁻¹)	R / RE	Exp.	$C_{A_{ent.}} \times 10^2$ (mol m ⁻³)	$W_{B_{ent.}} \times 10^7$ (kg s ⁻¹)	R / RE
CR 2	CR_{2_2}	1,23	2,97	1,9	CR_{2_3}	1,94	1,50	0,6
	CR_{2_4}	1,26	1,93	1,2	CR_{2_29}	1,82	2,77	1,2
	CR_{2_8}	1,17	5,51	3,6	CR_{2_30}	1,68	4,06	1,9
	CR_{2_13}	1,10	1,85	1,3				
	CR_{2_17}	1,32	1,19	0,7				
	CR_{2_25}	1,10	6,06	4,2				
	CR_{2_28}	1,32	1,07	0,6				
	Média ± I.C.(95%)	1,21±0,089				1,81±0,32		
CR 2.6	CR_{2.6_1}	1,19	1,04	0,7	CR_{2.6_9}	1,80	2,03	0,9
	CR_{2.6_10}	1,22	6,65	4,2	CR_{2.6_16}	1,78	1,90	0,8
	CR_{2.6_11}	1,11	2,98	2,1	CR_{2.6_17}	1,79	2,82	1,2
	CR_{2.6_15}	1,12	2,87	2,0	CR_{2.6_21}	1,79	2,27	1,0
	CR_{2.6_22}	1,34	3,11	1,8	CR_{2.6_25}	1,84	5,09	2,1
	CR_{2.6_24}	1,35	3,32	1,9	CR_{2.6_26}	1,70	6,24	2,8
	Média ± I.C.(95%)	1,22±0,11				1,78±0,050		
St HE	St₆	1,11	1,51	1,0	St₁	1,76	4,70	2,1
	St₈	1,19	1,40	0,9	St₂	1,85	3,14	1,3
	St₉	1,23	3,28	2,1	St₃	1,73	3,87	1,7
	St₁₀	1,26	2,22	1,4	St₄	1,83	2,13	0,9
	St₁₁	1,25	1,72	1,1	St₅	1,83	1,43	0,6
	St₁₂	1,21	1,75	1,1				
	St₁₃	1,28	6,93	4,2				
	St₁₅	1,27	4,96	3,0				
	St₁₆	1,21	3,64	2,3				
	St₁₇	1,12	4,15	2,9				
	St₁₈	1,32	4,68	2,7				
	St₁₉	1,27	3,45	2,1				
	St₂₁	1,26	2,21	1,3				
	Média ± I.C.(95%)	1,23±0,037				1,80±0,063		

Tabela 4.9 – Condições operatórias referentes às experiências seleccionadas para avaliar a influência de $C_{A_{ent.}}$ em cada sistema reaccional

Sistema reaccional	Exp.	Condições operatórias		
		$C_{A_{ent.}} \times 10^2$ (mol m ⁻³)	$W_{B_{ent.}} \times 10^7$ (kg s ⁻¹)	R / RE
CR 2	CR _{2_4}	1,26	1,93	1,2
	CR _{2_12}	0,734	2,04	2,1
	CR _{2_13}	1,10	1,85	1,3
	CR _{2_18}	1,07	2,01	1,4
	CR _{2_26}	0,922	2,19	1,8
Média ±I.C.(95%)		2,01±0,15		
CR 2.6	CR _{2.6_5}	1,53	2,07	1,0
	CR _{2.6_9}	1,80	2,03	0,9
	CR _{2.6_12}	0,862	1,99	1,8
	CR _{2.6_16}	1,78	1,90	0,8
	CR _{2.6_21}	1,79	2,27	1,0
Média ±I.C.(95%)		2,05±0,17		
St HE	St ₄	1,83	2,13	0,9
	St ₁₀	1,26	2,22	1,4
	St ₁₁	1,25	1,72	1,1
	St ₁₂	1,21	1,75	1,1
	St ₂₁	1,26	2,21	1,3
Média ±I.C.(95%)		2,01±0,31		

Nas Figuras 4.9 e 4.10 ilustram-se os resultados experimentais da eficiência de remoção do HCl em função de R / RE , para as duas concentrações de HCl e para o caudal de reagente sólido, à entrada do sistema reaccional, respectivamente.

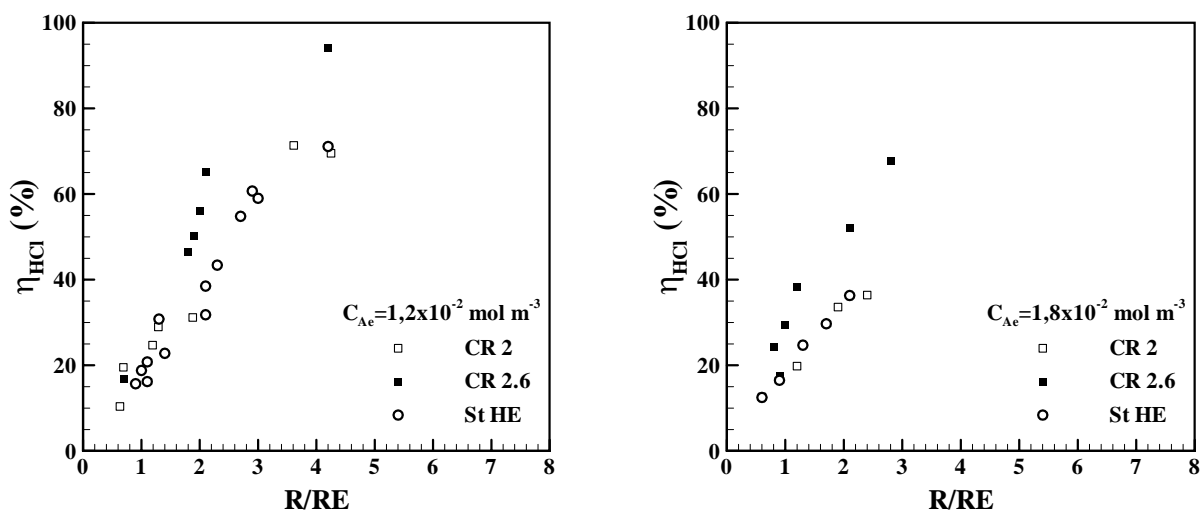


Figura 4.9 – Eficiência de remoção do HCl vs R/RE para $C_{A_{ent.}}$ constante

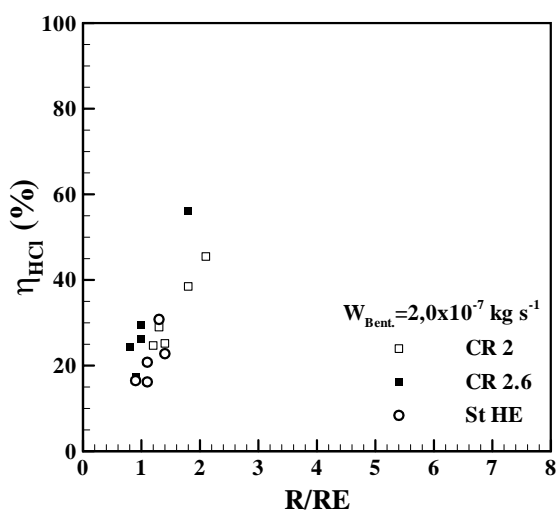


Figura 4.10 – Eficiência de remoção do HCl vs R/RE para $W_{B_{ent.}}$ constante

Pode-se notar que, tal como se verificou para todas as concentrações de HCl estudadas, a eficiência de remoção do HCl aumenta com a razão R/RE , quer para uma concentração de ácido constante (Figura 4.9) quer para um caudal de reagente sólido constante (Figura 4.10), à entrada do sistema reaccional.

Para a concentração de ácido à entrada do sistema reaccional mais baixa, a remoção é superior a 60% desde que a razão R seja superior a 3 vezes a razão estequiométrica (RE). Relativamente à concentração de ácido mais alta, o valor máximo de remoção foi de 68% (CR 2.6). Note-se, no entanto, que para a concentração de ácido mais elevada, devido a dificuldades

experimentais, não foi possível estudar o comportamento dos sistemas reaccionais para valores de R/RE superiores a 3.

Comparando os três sistemas reaccionais é possível concluir (Figura 4.9) que para uma mesma razão R/RE , o CR 2.6 apresenta eficiências sistematicamente superiores aos outros dois sistemas reaccionais. Este comportamento é essencialmente devido ao tempo médio de contacto entre o gás e as partículas de reagente sólido no reactor ciclone, que por sua vez está relacionado não só com o tempo médio de residência do gás no reactor ciclone como com a eficiência global de captura das partículas de sólido no sistema reaccional. Assim, para as mesmas condições à entrada do sistema reaccional, o aumento do volume do reactor ciclone (mantendo a geometria) permite simultaneamente um incremento no tempo médio de residência do gás e uma diminuição na eficiência global de captura das partículas de sólido e, consequentemente, um incremento no tempo médio de contacto entre as partículas do reagente sólido e o HCl no reactor ciclone.

O CR 2 apresenta tempos médios de residência do gás de 0,096 s, e de 0,026 s para o respectivo ciclone RS_VHE (RS_VHE 2), sendo este tempo de 0,030 s no St HE, ou seja, o tempo médio de residência do gás no St HE e no ciclone RS_VHE 2 é idêntico (Apêndice E.2). O mesmo se verifica com a eficiência global de captura das partículas de sólido, na presença de reacção, que é de $(96,4 \pm 0,5)\%$ para o St HE e de $(95,5 \pm 0,4)\%$ (ver Tabela 4.7) para o ciclone RS_VHE 2. Assim, pode-se concluir que nos ciclones de recirculação o reactor é efectivamente o ciclone RS_VHE.

O CR 2.6 apresenta um tempo médio de residência do gás de 0,128 s e de 0,057 s para o ciclone RS_VHE 2.6, ou seja, um tempo médio de residência do gás no ciclone RS_VHE de cerca do dobro do verificado no RS_VHE 2 (Apêndice E.2), e uma eficiência global de captura das partículas de sólido, na presença de reacção, de $(90,6 \pm 0,6)\%$ (ver Tabela 4.7), daí a sua superioridade observada na eficiência de remoção.

O comportamento observado, para cada grupo de dados experimentais seleccionado, mantém-se para toda a gama da razão R/RE estudada como se pode observar na Figura 4.11. Estes resultados permitem concluir que em qualquer um dos sistemas reaccionais, independentemente dos valores da concentração de ácido e do caudal mássico de reagente sólido variarem, o comportamento do sistema reaccional é semelhante desde que a razão R/RE seja mantida constante.

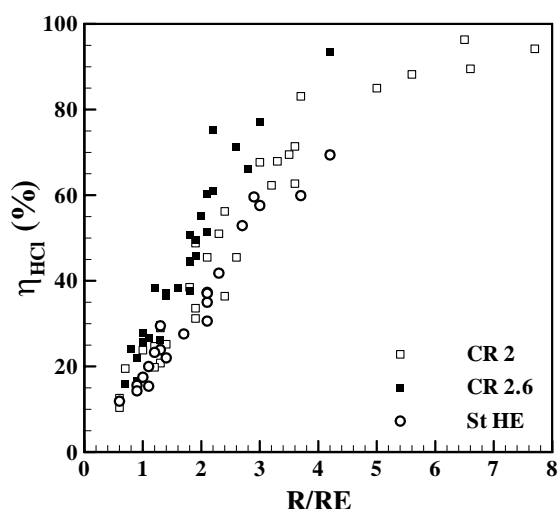


Figura 4.11 – Eficiência de remoção do HCl vs R/RE nos sistemas reaccionais estudados

Pode-se assim concluir que a abordagem do processo de lavagem a seco de correntes gasosas contendo HCl pode ser simplificada conjugando a influência das variáveis ‘concentração de ácido à entrada do sistema reaccional’ e ‘caudal de reagente sólido à entrada do sistema reaccional’ numa só variável, a razão R/RE .

4.2.5.2 Conversão do reagente sólido

Os resultados experimentais obtidos para a conversão do Ca(OH)_2 que ficou retido no sistema reaccional, principalmente no reactor ciclone (X_{SR}) ou no filtro (X_F), relativamente ao reagente sólido alimentado ao sistema reaccional (Apêndice D.2), ilustram-se na Figura 4.12.

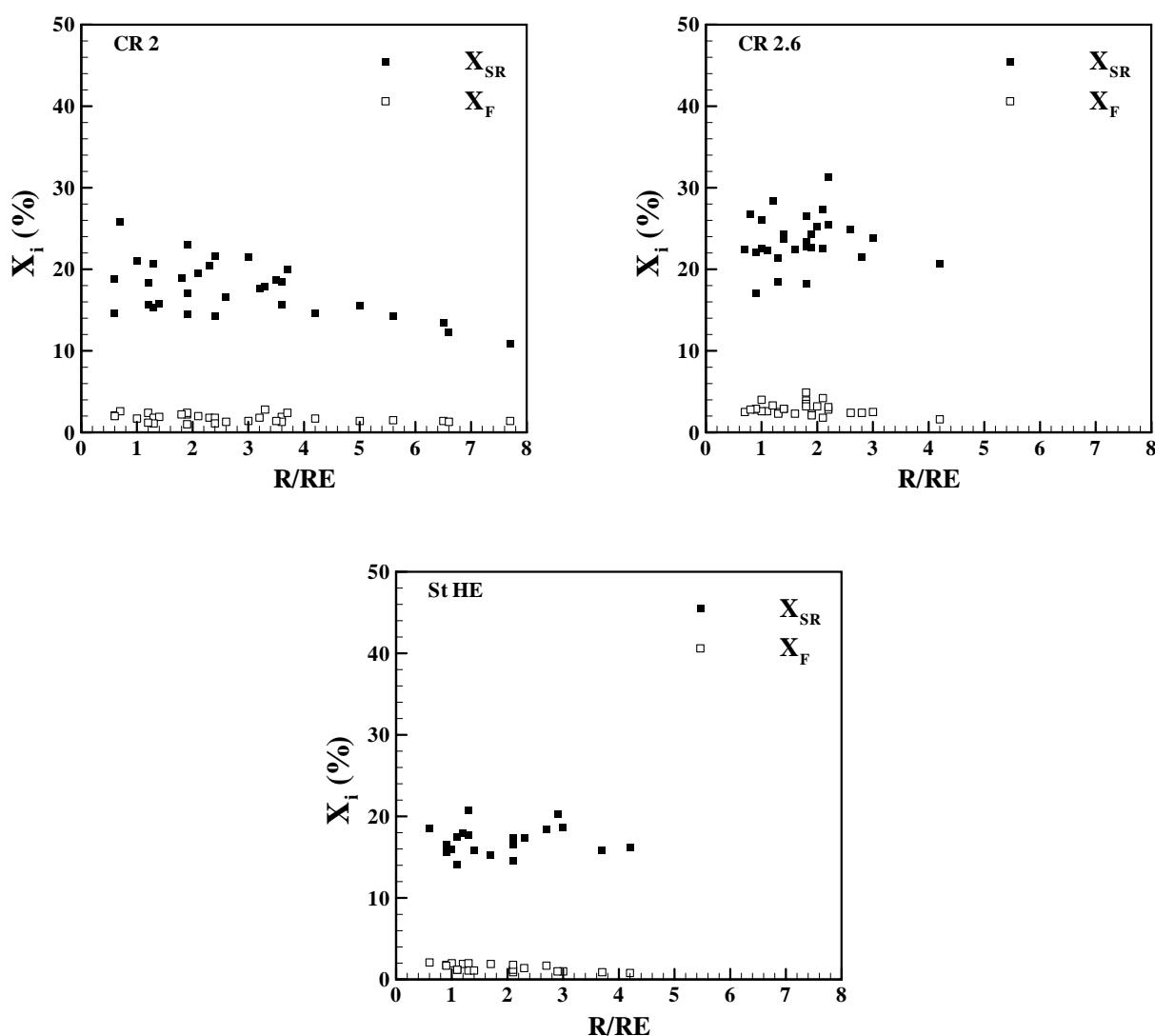


Figura 4.12 – Conversão do reagente sólido vs R/RE no CR 2, CR 2.6 e St HE

Os resultados obtidos indicam que, independentemente do sistema reaccional, a conversão do reagente sólido neste é baixa, (conversão inferior a 30%) e, aparentemente, independente da razão R/RE . Este comportamento foi observado para todas as concentrações de HCl estudadas. Isto indica que o reagente sólido reage até uma dada extensão, evidenciando que provavelmente a reacção é controlada por limitações difusionais na camada de produto sólido formada.

A expectativa de que a recirculação do reagente sólido, parcialmente convertido, iria incrementar significativamente a conversão deste, não foi experimentalmente confirmada, para as presentes condições experimentais. Tal está relacionado com o facto de os ciclones de recirculação apresentarem elevadas eficiências de captura de sólido ($\geq 90\%$) e a taxa de recirculação de gás verificada ser apenas $\approx 14\%$. De facto, nestes ciclones à escala laboratorial, a variação da fracção de

recirculação está limitada pela manipulação do caudal de gás à entrada do ciclone de recirculação, mas sempre dentro de uma estreita gama (Dias e Fernandes, 1997).

A conversão do reagente sólido no filtro relativamente ao Ca(OH)_2 alimentado ao sistema reaccional é muito baixa (inferior a 3%), o que permite mais uma vez atestar que, tal como era esperado, o reactor é efectivamente o ciclone de fluxo invertido, como foi também demonstrado por Fonseca (1999).

Comparando os três sistemas reaccionais é possível concluir (Figura 4.13) que para uma mesma razão R/RE , o CR 2.6 apresenta conversões do reagente sólido ligeiramente superior aos outros dois sistemas.

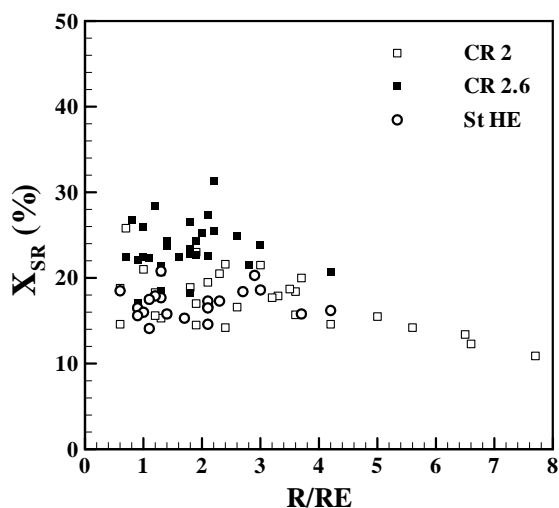


Figura 4.13 – Conversão do reagente sólido vs R/RE nos sistemas reaccionais estudados

É importante salientar que estas conversões têm por base que o único produto da reacção é $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, enquanto experiências recentes de outros autores (Bausach *et al.*, 2004; Mizukoshi *et al.*, 2005; Chin *et al.*, 2005b) evidenciam como produto da reacção Ca(OH)Cl . Na Figura 4.14 apresentam-se os valores para X_{SR} considerando que o produto da reacção é $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou Ca(OH)Cl para os três sistemas reaccionais.

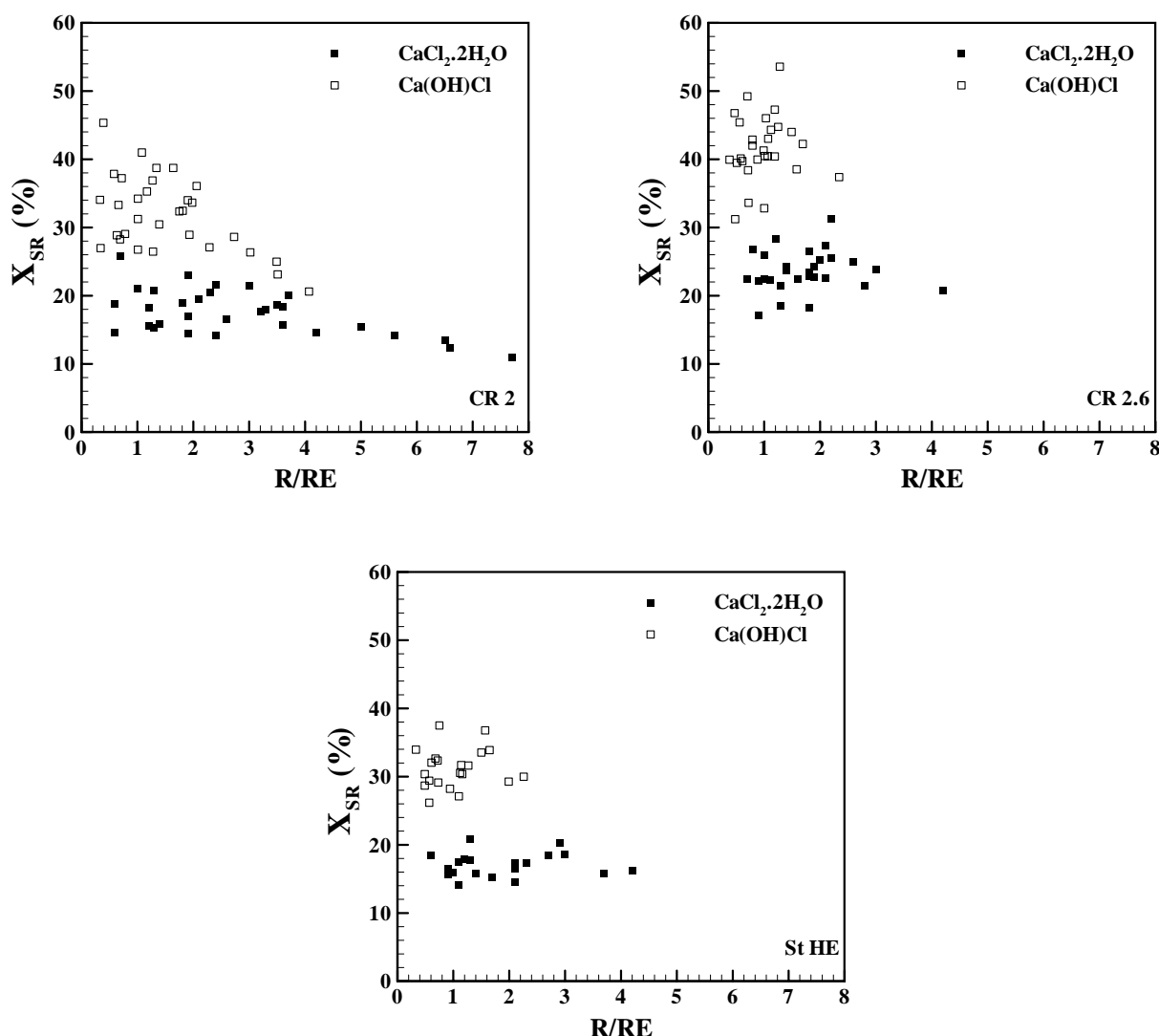


Figura 4.14 – Conversão do reagente sólido nos sistemas reaccionais considerando como produto da reacção $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ca(OH)Cl

Como se pode verificar pela análise dos dados apresentados na Figura 4.14 as conversões do reagente sólido obtidas experimentalmente podem estar subestimadas em cerca de 100% pelo facto de se considerar que o produto da reacção é apenas $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Relativamente aos valores encontrados para a eficiência de remoção do HCl nos sistemas reaccionais, a consideração de que o produto da reacção é $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou Ca(OH)Cl apenas interfere no valor obtido para a razão R/RE , dado que a razão estequiométrica (RE) passa a ser de 1 para 1. Para além disso, como R/RE depende do caudal mássico de reagente sólido alimentado ao sistema reaccional ($W_{B_{ent.}}$), Equação (3.15), sendo $W_{B_{ent.}}$ determinado através de um balanço material ao cloro e tendo por base o produto da reacção, como se referiu no ponto 3.3.2.3, quando o produto da reacção considerado é

Ca(OH)Cl , $W_{B_{ent}}$ é superior, dado que a massa molar deste produto é inferior à do $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e, consequentemente, para a mesma massa de amostra corresponde uma massa de Ca(OH)_2 superior. Assim, a consideração de que o produto da reacção é Ca(OH)Cl leva a que a razão R/RE tome valores de aproximadamente metade dos encontrados quando o produto da reacção considerado é $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e deste modo os presentes sistemas reaccionais apresentam um comportamento reaccional superior para uma mesma razão R/RE .

Na Figura 4.15 apresentam-se os resultados experimentais obtidos para η_{HCl} em função de R/RE quando o produto da reacção considerado é $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou Ca(OH)Cl para os sistemas reaccionais.

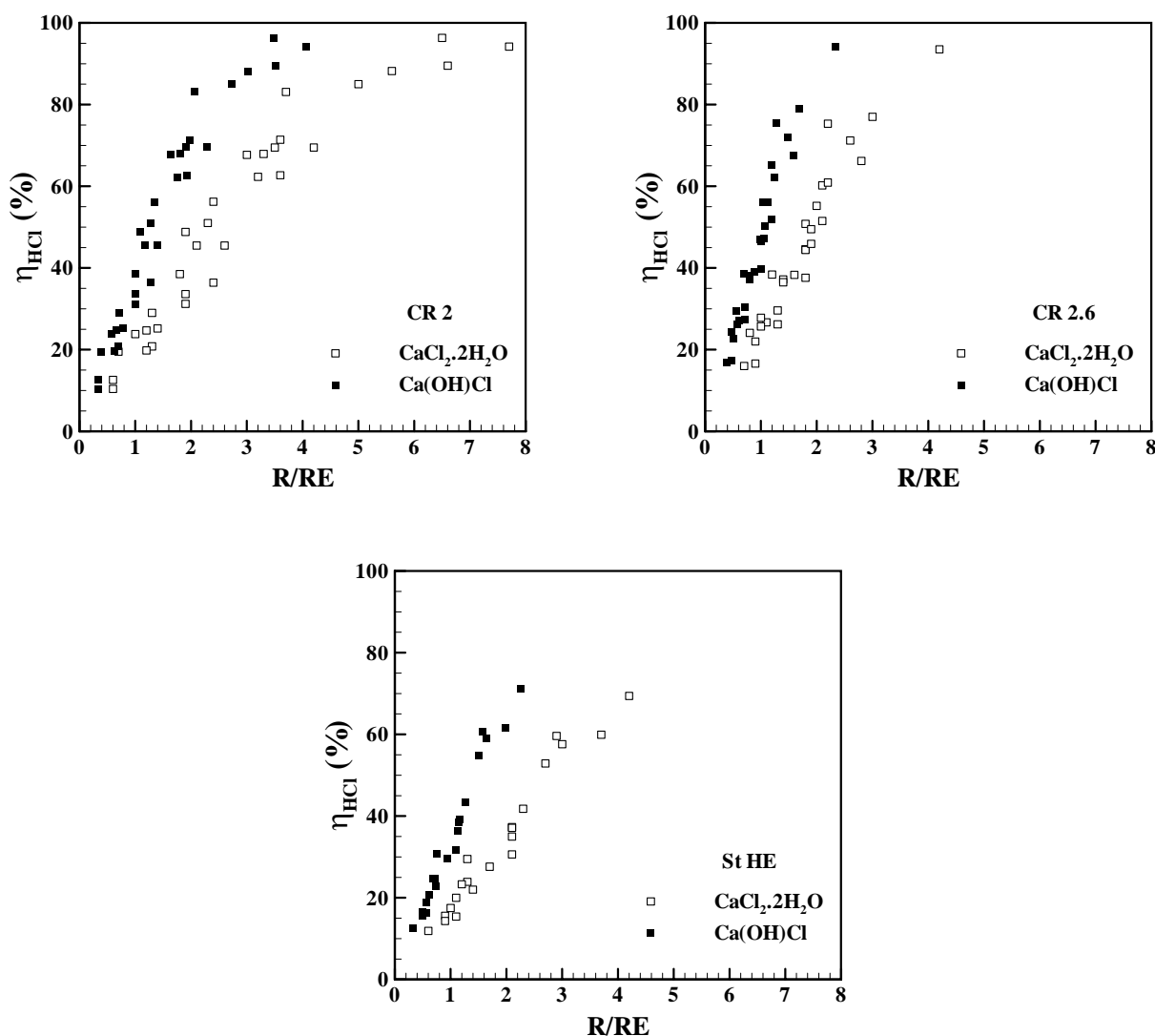


Figura 4.15 – Eficiência de remoção do HCl nos sistemas reaccionais considerando como produto da reacção $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ca(OH)Cl

5

Modelação dos Sistemas Reaccionais

Neste capítulo apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre as reacções gás-sólido não-catalíticas e sobre os modelos que têm sido propostos para descrever estas reacções.

É ainda efectuada uma descrição do modelo seleccionado para a modelação do processo de lavagem a seco de gases ácidos em ciclones com e sem recirculação e a estimação de alguns dos parâmetros do modelo por optimização.

Por fim é validado o modelo e analisadas as previsões do mesmo para diferentes condições operacionais.

5.1 Revisão Bibliográfica

5.1.1 Modelação de reacções gás-sólido não-catalíticas

Inúmeros processos químicos e metalúrgicos industriais (ex: extracção e redução de minérios, combustão de produtos sólidos, incineração de resíduos sólidos, remoção de poluentes em emissões gasosas,...) envolvem reacções heterogéneas. A importância económica destes processos e a diversidade das reacções envolvidas têm conduzido à realização de inúmeros estudos para uma melhor compreensão e descrição das reacções.

As reacções gás-sólido não-catalíticas representam uma fracção significativa das reacções heterogéneas. Estas têm recebido uma considerável atenção dando origem a inúmeros modelos e técnicas para a obtenção da respectiva solução.

Como reagente sólido, são comumente usados materiais porosos uma vez que estes apresentam áreas reaccionais muito superiores às verificadas nos não porosos (Jamshidi e Ale Ebrahim, 1996a; Patisson e Ablitzer, 2000). Nas reacções gás-sólido não-catalíticas em sólidos porosos, normalmente ocorrem alterações estruturais significativas no reagente sólido com o decorrer da reacção. As principais alterações são sobretudo causadas pela diferença entre os volumes molares do reagente sólido e do produto da reacção e, conseqüentemente, ocorrerá variação na porosidade do reagente sólido e na difusividade do reagente gasoso através da matriz porosa (Jamshidi e Ale Ebrahim, 1999; Patisson e Ablitzer, 2000; Homma *et al.*, 2005; Gavaskar e Abbasian, 2007).

Muitas vezes nestes processos reaccionais, o reagente sólido é descrito considerando partículas constituídas por aglomerados de pequenos grãos não porosos de diferentes tamanhos. Nos grãos ocorrerá então a reacção envolvendo fenómenos físico-químicos e térmicos, e caso o produto da reacção seja sólido, formar-se-á um sólido à superfície dos grãos e assim uma resistência difusional adicional é introduzida na reacção. Sempre que o volume molar do produto da reacção é superior ao do reagente sólido, no decorrer da reacção, os grãos aumentam de tamanho. Em geral os grãos que se encontram junto da periferia da partícula apresentam um tamanho superior relativamente aos que se encontram no seio desta, dificultando a difusão do reagente gasoso (Ramachandran e Doraiswamy, 1982; Bhattacharya e Purohit, 2004; Gavaskar e Abbasian, 2007). Em alguns casos pode mesmo ocorrer o bloqueio dos poros e, conseqüentemente, a reacção termina, antes de se atingir a conversão completa do reagente sólido (Heesink *et al.*, 1993; Bhattacharya e

Purohit, 2004). Este fenómeno tem sido referido na literatura como o *die-off* da reacção (Bhattacharya e Purohit, 2004). Tendo por base a porosidade inicial do reagente sólido e a razão entre os volumes molares do reagente sólido e do produto da reacção é possível prever a conversão máxima do reagente sólido (Georgakis *et al.*, 1979; Gavaskar e Abbasian, 2007).

A complexidade e a variedade dos fenómenos envolvidos nestes processos reaccionais explica o quão difícil poderá ser desenvolver um modelo capaz de simular o comportamento reaccional (Li e Bie, 2006). Para um modelo ser considerado satisfatório deverá ajudar a interpretar o comportamento experimental nomeadamente as alterações estruturais ocorridas no reagente sólido, proporcionar indicações quanto à resistência controlante e prever a conversão para diferentes condições operacionais. Em alguns casos deverá ter características que permitam a sua incorporação em modelos de reactores ou de processos (Patisson e Ablitzer, 2000).

Os modelos que têm sido propostos para descrever as reacções gás-sólido não-catalíticas podem ser classificados em diferentes categorias de acordo com a superfície onde se inicia a reacção e as características difusionais do reagente gasoso (Ramachandran e Doraiswamy, 1982; Yan *et al.*, 2000; Gupta e Saha, 2004):

- *Sharp Interface Model* ou *Unreacted Shrinking Core Model*

O reagente sólido é considerado como não poroso e a reacção ocorre na interface existente entre a camada de produto sólido formada e o *unreacted core* do reagente sólido.

- *Volume Reaction Models* ou *Homogeneous Models*

Aplicado quando o reagente sólido é considerado como poroso, o gás pode penetrar no sólido sem se verificar resistência difusional significativa. Assume que a reacção ocorre em todo o volume da partícula e não apenas na interface como se verifica no *Unreacted Shrinking Core Model*.

- *Particle-pellet Model* ou *Grain Models*

Nestes modelos o reagente sólido é considerado como um aglomerado de pequenas partículas ou grãos, à volta dos quais existem macro-poros onde o gás se difunde para atingir os grãos. É assumido que a reacção ocorre à superfície de cada grão segundo o *Unreacted Shrinking Core Model*. Uma camada de produto sólido formar-se-á, com o decorrer da reacção, à superfície de cada grão oferecendo alguma resistência adicional à difusão do gás.

Tendo em consideração as alterações estruturais ocorridas no reagente sólido durante a reacção, surgiram novas abordagens:

- *Modified Volume Reaction Models*

Têm por base o *Volume Reaction Model* e passam a considerar a variação da porosidade do sólido e do coeficiente de difusividade efectiva do gás nos poros da partícula com o decorrer da reacção (Ramachandran e Doraiswamy, 1982);

- *Modified Grain Models*

Têm por base o *Grain Model* e passam a considerar a variação do tamanho dos grãos e da porosidade da partícula com o decorrer da reacção (Ramachandran e Doraiswamy, 1982; Jamshidi e Ale Ebrahim, 1999), assim como a distribuição granulométrica dos grãos (Heesink *et al.*, 1993; Bhattacharya e Purohit, 2004) e dos poros (Heesink *et al.*, 1998);

- *Pore Models*

A principal consideração é que o reagente sólido é constituído por um dado número de poros de tamanho único (*Single-Pore Models*) ou com uma dada distribuição de tamanhos (*Distributed Pore Models*), e que a reacção ocorre na superfície existente entre os poros e o sólido (Ramachandran e Doraiswamy, 1982; Yan *et al.*, 2000; Gupta e Saha, 2004). Vários modelos (Yan *et al.*, 2000) têm sido propostos para descrever a estrutura porosa dos materiais (*Isolated Pore Models*, *Lattice Models*, *Random Pore Models*, *Pore Tree Models*).

Uma importante aplicação das reacções gás-sólido, e que continua a receber a maior atenção, é a adsorção/absorção de gases ácidos (nomeadamente de HCl e de SO₂) em reagentes sólidos (compostos de cálcio, compostos de sódio,...) dado que são usuais nos tratamentos das emissões gasosas, provenientes dos processos de incineração dos resíduos sólidos urbanos e de resíduos contendo cloro. A reacção é do tipo gás-sólido não-catalítica caracterizada pelo decréscimo gradual na porosidade do reagente sólido e, consequentemente, no tamanho dos poros, podendo mesmo ocorrer o bloqueio destes.

O *Grain Model* tem sido extensivamente utilizado para descrever o comportamento reaccional entre gases ácidos e reagentes sólidos (Weinell *et al.*, 1992; Gullet *et al.*, 1992; Mura *et al.*, 1994; Duo *et al.*, 1995; Fonseca, 1999; Garea *et al.*, 2005a,b; Verdone e Filippis, 2006). Este modelo é particularmente útil quando o reagente sólido é constituído por pequenos grãos e se considere que os grãos mantêm o seu tamanho original durante a reacção. No entanto, em situações

onde as alterações da estrutura do reagente sólido são inevitáveis, o modelo é pouco satisfatório e, regra geral, sobrestima a conversão atingida (Bhattacharya e Purohit, 2004). Perante o exposto, e tendo em consideração as alterações estruturais verificadas no decorrer da reacção no reagente sólido, muitos autores (Dam-Johansen *et al.*, 1991; Duo *et al.*, 1993; Heesink *et al.*, 1993; Jamshim *et al.*, 1996b; Heesink *et al.*, 1998; Jamshim e Ale Ebrahim, 1999; Bhattacharya e Purohit, 2004; Khoshandam *et al.*, 2005; Garea *et al.*, 2005b; Gavaskar e Abbasian, 2007) têm recorrido aos *Modified Grain Models*.

Dos vários modelos existentes para a modelação das reacções gás-sólido não-catalíticas seleccionou-se o *Modified Grain Model* (tem por base o *Grain Model* e considera a variação do tamanho dos grãos e da porosidade do reagente sólido com o decorrer da reacção). A selecção deste modelo deveu-se essencialmente ao facto de, por um lado, ser um modelo relativamente simples e amplamente utilizado na literatura para descrever reacções deste tipo. Por outro lado, há uma semelhança entre os pressupostos deste modelo e a realidade física do sistema reactivo em estudo. As observações por microscopia electrónica e a caracterização da estrutura porosa das partículas de Ca(OH)_2 utilizadas neste trabalho revelaram, precisamente, que estas são aglomerados de grãos praticamente não porosos (Fonseca, 1999).

5.1.2 Modelação do processo de lavagem a seco de gases ácidos em reactores ciclone

Os primeiros estudos efectuados para o processo reaccional $\text{HCl}/\text{Ca(OH)}_2$, tendo por base a sua posterior aplicação num reactor ciclone, para a lavagem a seco de uma emissão gasosa contendo HCl , foram desenvolvidos por Fonseca (Fonseca *et al.*, 1998; Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001; Fonseca *et al.*, 2003). Recorrendo a um reactor tubular de leito fixo efectuou diversos ensaios para as seguintes condições experimentais:

- Temperatura: entre 50 e 130 °C;
- Concentração de HCl no gás: $5,0 \times 10^{-3}$ a $4,3 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$;
- Concentração de água no gás: 0 a 11% molar;
- Caudal de gás: $3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$.

O mesmo trabalho envolveu ainda a modelação do processo de lavagem recorrendo ao *Grain Model* e considerando que o processo se desenrola em regime químico e/ou difusional (difusão na camada de produto sólido formada à superfície dos grãos). Para descrever o comportamento das fases sólida e gasosa foram testados três modelos diferentes: o modelo da cascata de reactores perfeitamente agitados (RPA's), o modelo do reactor diferencial e o modelo da concentração média. Os parâmetros cinéticos da reacção, nomeadamente, a constante cinética (k_s) e a difusividade do HCl na camada de produto sólido formada à superfície dos grãos (dif), foram estimados em $k_s > 1,0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ e $dif \approx (0,2 - 4) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, quando aplicado o modelo da cascata de RPA's.

Posteriormente, procedeu ainda ao desenvolvimento de um modelo matemático (Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001) para o mesmo processo de lavagem mas num reactor ciclone (Stairmand HE modificado). O modelo desenvolvido considera que o processo se desenrola apenas em regime químico, sendo governado por uma cinética de 1ª ordem relativamente à concentração de HCl na corrente gasosa. No reactor ciclone o escoamento das correntes foi caracterizado através de uma combinação entre escoamento pistão (cascata de RPA's em série) ou escoamento perfeitamente agitado para a fase gasosa, e escoamento pistão para a fase sólida. O modelo proposto apresentava então apenas um parâmetro (k_s), tendo obtido através do ajuste do modelo aos resultados experimentais valores de k_s entre $3,3 \text{ m s}^{-1}$ (para o maior tempo de residência (0,4 s) e escoamento pistão para a fase gasosa) e 61 m s^{-1} (para o menor tempo de residência (0,04 s) e escoamento em regime perfeitamente agitado para a fase gasosa).

5.2 Aplicação do *Modified Grain Model*

Considerando que a reacção gás-sólido não-catalítica em estudo pode ser representada por:



as principais etapas e resistências envolvidas são (Gavaskar e Abbasian, 2007; Patisson e Ablitzer, 2000; Fonseca, 1999):

- Transferência de massa externa (existe um filme de gás a rodear quer as partículas quer os grãos, e o reagente gasoso (A) terá que o atravessar para chegar à superfície do sólido);
- Transferência de massa interna (o reagente A terá que se difundir nos poros da partícula de modo a alcançar os grãos);
- Reacção química (ultrapassadas todas as resistências referidas anteriormente, os reagentes A e B estão finalmente em contacto, ocorrendo então a reacção química);
- Difusão na camada de produto sólido formada (uma vez formado algum produto sólido (D) este ficará, em princípio, agarrado à superfície dos grãos. Assim sendo, o reagente A terá que atravessar essa camada, que poderá ser ou não porosa, difundindo-se através dela);

Nestas condições, o processo reaccional pode desenrolar-se apenas em regime químico (a reacção química é a resistência controlante), em regime difusional (a transferência de massa e/ou a difusão no produto sólido é a resistência controlante) ou em regime misto (combinações das possíveis resistências).

A importância destas resistências foi já estudada por Fonseca (Fonseca *et al.*, 1998; Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2003) num reactor tubular de leito fixo, para o mesmo processo reaccional ($\text{HCl}/\text{Ca}(\text{OH})_2$). Relativamente à transferência de massa externa verificou que a resistência à transferência de massa externa ao grão era desprezável face à da partícula, já que as partículas são 100 vezes maiores do que os grãos e, conseqüentemente, o tempo necessário para atingir uma determinada conversão do reagente sólido era muito superior no caso das partículas. Por sua vez, a resistência à transferência de massa externa para a partícula não seria a resistência dominante dado que, experimentalmente, não se observaram alterações na velocidade inicial da reacção com a

variação do caudal da corrente gasosa à entrada do reactor ($0,68 \times 10^{-5}$ a $5,4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$), indicando, deste modo, não haver evidência de limitações à transferência de massa externa. Uma vez que o caudal de gás alimentado ao sistema reaccional ($2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$) é bastante superior ao testado no reactor de leito fixo, e tendo em consideração a hidrodinâmica do escoamento dos fluidos em ciclones (regime fortemente turbulento), tudo indica que esta resistência continuará a ser desprezável.

A resistência à transferência de massa interna inicial, na ausência de produto formado, é desprezável face à reacção química como constatou Fonseca (1999), recorrendo ao Critério de Weisz-Prater (Levenspiel, 1999). No entanto, para o processo reaccional em estudo e considerando que o produto sólido formado é $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o volume molar do produto formado é superior ao do reagente sólido ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) levando a que, com o decorrer da reacção, se verifique um aumento no tamanho dos grãos e, consequentemente, um incremento nesta resistência.

A resistência à difusão na camada de produto sólido formada não deverá ser significativa nos instantes iniciais da experiência uma vez que nessa fase ainda não há produto sólido formado. No entanto, para o presente processo reaccional ($\text{HCl}/\text{Ca}(\text{OH})_2$), deverá ter um papel fundamental com o decorrer da experiência, já que as difusividades efectivas associadas a este processo são geralmente baixas quando comparadas com a velocidade de reacção em regime químico.

Neste contexto, é de esperar que o processo reaccional em estudo possa ser descrito através de uma combinação de resistências, que se verificam quer ao nível dos grãos (reacção química e difusão do ácido na camada de produto sólido formada) quer ao nível das partículas (difusão do ácido nos poros do reagente sólido).

A modelação do fenómeno reaccional ao nível das partículas e dos grãos origina um sistema de equações diferenciais parciais não lineares acopladas, exigindo elevados tempos computacionais para a obtenção duma solução analítica (Barea e Ollero, 2006) ou, até mesmo, sem solução (Jamshidi e Ale Abraham, 1999), sendo necessário normalmente recorrer a soluções numéricas aproximadas. Perante esta situação, e tendo por base que, não só o reagente sólido utilizado é essencialmente constituído por macro-poros (Fonseca, 1999) como a conversão máxima atingida experimentalmente é da ordem dos 30%, o modelo desenvolvido apenas considera o fenómeno reaccional ao nível dos grãos. Assim, as possíveis resistências do modelo serão a reacção química e a difusão na camada de produto sólido formada. A resistência à difusão do ácido nos poros do reagente sólido será então desprezada. No entanto, será posteriormente analisada a variação ocorrida neste coeficiente de difusão, dado que a porosidade do reagente sólido diminui com o decorrer da reacção (Apêndice F).

5.2.1 Descrição do modelo

Na descrição deste processo reaccional considerou-se que a reacção é representada genericamente pela Equação (5.1) e que se verificam as seguintes hipóteses/simplificações:

- Estado pseudo-estacionário;
- Sistema isotérmico;
- Difusividade efectiva na camada de produto sólido formada à superfície dos grãos constante com o decorrer da reacção;
- Partículas esféricas de raio inicial uniforme ($R_p = 1,5 \times 10^{-5}$ m) constituídas por grãos esféricos de raio inicial uniforme ($R_g = 1,5 \times 10^{-7}$ m);
- As partículas mantêm o tamanho e a esfericidade com o decorrer da reacção;
- Os grãos mantêm-se esféricos e aumentam de tamanho com o decorrer da reacção;
- A reacção é irreversível e de 1ª ordem relativamente à concentração de ácido na corrente gasosa (Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001);
- O escoamento do sólido e do gás nos sistemas reaccionais é do tipo pistão (RP) e será aproximado a uma cascata de RPA's (Reactores Perfeitamente Agitados) em série (Fonseca, 1999; Fonseca *et al.*, 2001).

De seguida faz-se uma breve descrição do modelo proposto para simular o comportamento reaccional nos ciclones (com e sem recirculação) apresentando-se a dedução das principais equações envolvidas.

5.2.1.1 Ciclones de recirculação

Os ciclones de recirculação (CR) são constituídos por um ciclone de fluxo invertido RS_VHE integrado num sistema de recirculação com um ciclone concentrador. Uma fracção do caudal de gás e de sólido à saída do ciclone concentrador é recirculada ao ciclone RS_VHE através de um venturi. Nestes sistemas o reactor é o ciclone de fluxo invertido, no entanto, e uma vez que à saída deste poderá ainda existir algum sólido, assim como algum ácido por reagir a reacção continuará a ocorrer no ciclone concentrador. Assim, a modelação do processo reaccional para estes ciclones deverá englobar o ciclone de fluxo invertido e o ciclone concentrador.

5.2.1.1.1 Ciclone RS_VHE

Devido à existência da corrente de recirculação, quer o caudal de sólido quer o de gás ou de ácido, à entrada do reactor (ciclone RS_VHE), serão diferentes dos alimentados ao CR.

Assim, à entrada do reactor ciclone a concentração de A, dependerá da fracção de recirculação de gás ao reactor ciclone $(f_{r_{gás}})$ e da concentração de ácido à entrada do CR $(C_{A_{ent.}})$ e à saída do ciclone concentrador $\left[(C_{A_{saí.}})_{cc}\right]$ através da seguinte relação:

$$(C_{A_{ent.}})_{rc} = (1 - f_{r_{gás}}) C_{A_{ent.}} + f_{r_{gás}} (C_{A_{saí.}})_{cc} \quad (5.2)$$

Relativamente ao caudal de gás à entrada do reactor ciclone (Q_{rc}) , este dependerá de $f_{r_{gás}}$ e do caudal de gás à entrada do CR (Q) da seguinte forma:

$$Q_{rc} = \frac{Q}{1 - f_{r_{gás}}} \quad (5.3)$$

À entrada do reactor ciclone o caudal molar de B $\left[\left(\dot{n}_{B_{ent.}}\right)_{rc}\right]$ e o seu débito (número de grãos por unidade de tempo) $\left[\left(d_{ng_{ent.}}\right)_{rc}\right]$, serão dependentes quer da fracção de recirculação de sólido ao reactor ciclone $(f_{r_{sól.}})$ quer das condições verificadas para o caudal e o débito de reagente sólido à entrada do CR $\left(\dot{n}_{B_{ent.}} \text{ e } d_{ng_{ent.}}, \text{ respectivamente}\right)$ e à saída do ciclone concentrador $\left[\left(\dot{n}_{B_{saí.}}\right)_{cc} \text{ e } \left(d_{ng_{saí.}}\right)_{cc}, \text{ respectivamente}\right]$ e serão determinados pelas Equações (5.4) e (5.5).

$$\left(\dot{n}_{B_{ent.}}\right)_{rc} = \dot{n}_{B_{ent.}} + \left(\dot{n}_{B_{saí.}}\right)_{cc} f_{r_{sól.}} \quad (5.4)$$

$$\left(d_{ng_{ent.}}\right)_{rc} = d_{ng_{ent.}} + \left(d_{ng_{saf.}}\right)_{cc} f_{r_{sól.}} \quad (5.5)$$

O débito de B alimentado ao CR $\left(d_{ng_{ent.}}\right)$ depende do caudal molar deste reagente e é determinado por:

$$d_{ng_{ent.}} = \dot{n}_{B_{ent.}} M_B \frac{1}{\rho_B} \frac{1}{\frac{4}{3}\pi(R_g^3)_{rc}} \quad (5.6)$$

em que ρ_B e M_B são a massa volúmica e a massa molar de B , respectivamente e $(R_g)_{rc}$ o raio dos grãos à entrada do reactor ciclone.

O sólido que constitui a corrente que é recirculada ao reactor ciclone, já passou neste reactor e posteriormente no ciclone concentrador encontrando-se parcialmente convertido, apresentando um raio do *core* nos grãos (o raio de B em cada grão que ainda não reagiu) igual ao aferido na corrente de saída do ciclone concentrador $\left[(R_c)_{cc}\right]$.

À entrada do reactor ciclone, verificar-se-á então a mistura de sólido fresco com sólido parcialmente convertido, levando à existência de grãos com raios compreendidos entre R_g e $(R_c)_{cc}$. Uma forma simples de contabilizar esta situação consiste em determinar o raio dos grãos correspondente à média pesada, com base nas duas correntes que se misturam. Assim, $(R_g)_{rc}$ é calculado por:

$$(R_g)_{rc} = \left[\left(\dot{n}_{B_{ent.}} \right)_{rc} M_B \frac{1}{\rho_B} \frac{1}{\frac{4}{3}\pi(d_{ng_{ent.}})_{rc}} \right]^{1/3} \quad (5.7)$$

sendo $\left(\dot{n}_{B_{ent.}}\right)_{rc}$ e $\left(d_{ng_{ent.}}\right)_{rc}$ calculados pelas Equações (5.4) e (5.5), respectivamente.

Balanço material aos reagentes sólido e gasoso

O escoamento do sólido e do gás no reactor ciclone será, em princípio, do tipo pistão como constatou Fonseca (1999). No entanto, há ainda que ter em conta a captura de sólido verificada no reactor ciclone, o que fará com que o caudal de sólido vá diminuindo ao longo do reactor. Continua ainda a ser praticamente desconhecida a forma como se processa a captura de sólido ao longo do ciclone e até mesmo, em termos reaccionais, se mesmo após a captura deste, permanece disponível para continuar a reagir na totalidade ou apenas parcialmente. Assim, e para efeitos de modelação considerou-se como variável a disponibilidade do reagente sólido para a reacção associada à captura deste ao longo do reactor ciclone.

Uma maneira simples de conjugar o escoamento tipo pistão e a disponibilidade do sólido para efeitos reaccionais ao longo do reactor ciclone e já em parte utilizada por Fonseca (1999) é considerar uma cascata de N Reactores Perfeitamente Agitados (N_{rc} RPA's) em série, e que entre a saída e a entrada do seguinte se verifica a captura de uma dada fracção de sólido para a qual a reacção termina.

O modelo assume, conforme foi referido acima, que entre a saída de um RPA e a entrada do seguinte ocorre captura de sólido. A eficiência de captura de sólido entre RPA's ($\eta_{capt.}$) terá por base, como seria de esperar, a eficiência global de captura das partículas de sólido no reactor ciclone $\left[(\eta_{capt.tot.})_{rc} \right]$ e, assumindo que $\eta_{capt.}$ se mantém constante entre RPA's, independentemente da sua posição axial ao longo do ciclone, deverá verificar a seguinte igualdade:

$$\sum_{i=1}^{N_{rc}} \eta_{capt.} (1 - \eta_{capt.})^{i-1} = (\eta_{capt.tot.})_{rc} \quad (5.8)$$

Assim sendo, $\eta_{capt.}$ será dada por:

$$\eta_{capt.} = 1 - \left[1 - (\eta_{capt.tot.})_{rc} \right]^{1/N_{rc}} \quad (5.9)$$

Tendo ainda em consideração que para uma fracção deste sólido capturado entre RPA's pode cessar a reacção (devido em parte ao facto de ter sido capturado), deverá então ser associado a

$\eta_{capt.}$ um outro parâmetro que corresponderá à fracção de sólido que é capturado, e que fica indisponível para continuar a reagir (f_{cap}) permitindo assim que se explicita os dois fenómenos simultaneamente, através da seguinte relação:

$$\eta_{f_{cap}} = 1 - \left[1 - f_{cap} (\eta_{cap.tot.})_{rc} \right]^{1/N_{rc}} \quad (5.10)$$

Pela análise da equação anterior pode-se verificar que o modelo permite, relativamente à disponibilidade do reagente sólido para efeitos reaccionais, ter como situação limite as seguintes hipóteses: a disponibilidade do sólido é total mesmo que tenha sido capturado ($f_{cap} = 0$) ou todo o sólido que é capturado fica totalmente indisponível para continuar a reagir ($f_{cap} = 1$).

Efectuando um balanço material ao reagente sólido (B) para o i -ésimo RPA conduz à seguinte expressão:

$$\left(\dot{n}_{B_{ent.}} \right)_i = \left(\dot{n}_{B_{saí.}} \right)_i + (-r_B)_i \quad (5.11)$$

em que $\left(\dot{n}_{B_{ent.}} \right)_i$ e $\left(\dot{n}_{B_{saí.}} \right)_i$ representam respectivamente o caudal molar de B à entrada e à saída deste RPA e $(-r_B)_i$ é a velocidade de desaparecimento de B neste RPA. Devido à estequiometria, a velocidade de desaparecimento de B é metade da correspondente velocidade de desaparecimento de A $\left[(-r_A)_i \right]$ dado que $\frac{(-r_A)_i}{a} = \frac{(-r_B)_i}{b}$ e $b = \frac{1}{2}a$.

Para o processo reaccional em estudo, e tendo por base o *Modified Grain Model*, a lei cinética (Apêndice G), como seria de esperar, depende da(s) resistência(s) considerada(s) sendo do tipo:

$$(-r_A)_i = 4\pi \frac{(C_{A_{saí.}})_i}{K_i} (n_g)_i \quad (5.12)$$

em que $(C_{A_{saí.}})_i$ é a concentração de A à saída do i RPA, K_i é a resistência global e $(n_g)_i$ é a quantidade (número de grãos) de B disponível para a reacção por RPA. Para o 1º RPA esta quantidade é dada por:

$$(n_g)_1 = (d_{ng_{ent.}})_{rc} \frac{tr_{rc}}{N_{rc}} \quad (5.13)$$

em que $(d_{ng_{ent.}})_{rc}$ é o débito de B à entrada do reactor ciclone (Equação (5.5)) e a razão $\frac{tr_{rc}}{N_{rc}}$ o tempo médio de contacto entre o sólido e o gás em cada RPA. Este tempo de contacto está directamente relacionado com o tempo médio de residência do gás no reactor ciclone (tr_{rc}). Para um reactor ciclone de volume, V_{rc} e um caudal de gás Q_{rc} o tempo médio de residência do gás é dado por:

$$tr_{rc} = \frac{V_{rc}}{Q_{rc}} \quad (5.14)$$

Para os restantes RPA's e dado que entre RPA's uma dada fracção de sólido fica indisponível para continuar a reagir, a quantidade de B disponível para a reacção é então calculada por:

$$(n_g)_i = (n_g)_{i-1} (1 - \eta_{f_{cap}}) \quad (5.15)$$

A resistência global, K_i , é função da(s) resistência(s) considerada(s). Se o processo se desenrola em regime químico:

$$K_i = (K_{RQ})_i, \quad (5.16)$$

se em regime difusional (camada de produto sólido formada):

$$K_i = (K_{DPS})_i, \quad (5.17)$$

se por ambos então as resistências estão em série, e a resistência global é dada por:

$$K_i = (K_{RQ})_i + (K_{DPS})_i \quad (5.18)$$

sendo

$$(K_{RQ})_i = \frac{1}{k_s (R_c^2)_i} \quad (5.19)$$

e

$$(K_{DPS})_i = \frac{1}{dif} \left(\frac{1}{(R_c)_i} - \frac{1}{(R_r)_i} \right) \quad (5.20)$$

onde $(R_r)_i$, $(R_c)_i$ são o raio dos grãos e do *core* nos grãos, no i RPA. k_s e dif são a constante cinética e o coeficiente de difusão efectiva de A em D , respectivamente.

À medida que a reacção prossegue verifica-se uma variação (aumento) no raio dos grãos, devido ao facto do volume molar do produto da reacção (D) ser superior ao do reagente sólido (B). O raio dos grãos é então determinado por:

$$(R_r)_i = \left[\alpha (R_g^3)_{rc} + (1 - \alpha) (R_c^3)_i \right]^{1/3} \quad (5.21)$$

em que α é a razão entre os volumes molares de D e B e para a reacção em estudo toma o valor de 2,37 (Duo *et al.*, 1995; Fonseca, 1999; Zhan, 1999).

Tal como o raio dos grãos o raio do *core* nos grãos (R_c) , ou seja, o raio de B em cada grão que ainda não reagiu, varia ao longo da reacção (diminui) podendo ser contabilizado por:

$$(R_c)_i = (R_c)_{i-1} \left(\frac{\dot{n}_{B_{saí.}}}{\dot{n}_{B_{ent.}}} \right)_i^{1/3} \quad (5.22)$$

Para o 1º RPA, $(R_c)_1 = (R_g)_{rc}$. Assim sendo, à saída do i -ésimo RPA o caudal de B pode obter-se através de:

$$\left(\dot{n}_{B_{saí.}} \right)_i = \left(\dot{n}_{B_{ent.}} \right)_i - 2\pi \frac{(C_{A_{saí.}})_i}{K_i} (n_g)_i \quad (5.23)$$

sendo K_i dado pela Equação (5.16), (5.17) ou (5.18), dependendo da resistência(s) considerada(s), e $(n_g)_i$ dado pela Equação (5.15).

O caudal molar de B que reage, em cada RPA $\left(\dot{n}_{B_{rea.}} \right)_i$ corresponde à diferença entre os caudais de B à entrada e à saída desse RPA, ou seja:

$$\left(\dot{n}_{B_{rea.}} \right)_i = \left(\dot{n}_{B_{ent.}} - \dot{n}_{B_{saí.}} \right)_i \quad (5.24)$$

Uma vez que entre a saída de um RPA e a entrada do seguinte uma dada fracção do reagente sólido $(\eta_{f_{cap}})$ fica indisponível para continuar a reagir, à entrada do $i+1$ RPA ter-se-á um caudal

$\left[\left(\dot{n}_{B_{ent.}} \right)_{i+1} \right]$ e uma quantidade $\left[(n_g)_{i+1} \right]$ de B dadas por:

$$\left(\dot{n}_{B_{ent.}} \right)_{i+1} = \left(\dot{n}_{B_{sai.}} \right)_i \left(1 - \eta_{f_{cap}} \right) \quad (5.25)$$

e

$$\left(n_g \right)_{i+1} = \left(n_g \right)_i \left(1 - \eta_{f_{capt.}} \right) \quad (5.26)$$

À saída do último RPA do reactor ciclone (N_{rc}), depois da respectiva captura, existirá um dado caudal de B $\left[\left(\dot{n}_{B_{ent.}} \right)_{N_{rc}+1} \right]$ que poderá ou não corresponder ao caudal deste reagente que escapa do reactor ciclone $\left[\left(\dot{n}_{B_{sai.}} \right)_{rc} \right]$, dependendo do facto de f_{cap} ser ou não igual a 1. Assim, o caudal molar de B que escapa ao reactor ciclone, e que continuará a reagir no ciclone concentrador, será calculado por:

$$\left(\dot{n}_{B_{sai.}} \right)_{rc} = \left(\dot{n}_{B_{ent.}} \right)_{N_{rc}+1} \left[1 - (1 - f_{cap}) (\eta_{capt.tot.})_{rc} \right] \quad (5.27)$$

O mesmo se passará com a quantidade de B que escapa ao reactor ciclone e que será dada por:

$$\left(n_{g_{sai.}} \right)_{rc} = \left(n_g \right)_{N_{rc}+1} \left[1 - (1 - f_{cap}) (\eta_{capt.tot.})_{rc} \right] \quad (5.28)$$

As equações do balanço material ao reagente sólido (B), no reactor ciclone que aqui se apresentaram têm de ser combinadas com um balanço ao reagente gasoso (A) para completar o modelo proposto já que na Equação (5.23) aparece a variável $\left(C_{A_{sai.}} \right)_i$.

O balanço material ao reagente A no i -ésimo RPA resulta na seguinte equação:

$$Q_{rc} \left(C_{A_{ent.}} \right)_i = Q_{rc} \left(C_{A_{sai.}} \right)_i + (-r_A)_i \quad (5.29)$$

em que $(C_{A_{ent.}})_i$ é a concentração de A à entrada deste RPA, que coincide com a concentração de A à saída do RPA anterior. Exceptua-se evidentemente o primeiro RPA, para o qual a concentração de A à entrada coincide com a concentração de A à entrada do reactor ciclone $(C_{A_{ent.}})_{rc}$.

Substituindo a lei cinética $(-r_A)_i$, dada pela Equação (5.12), na equação anterior obtém-se:

$$(C_{A_{saí.}})_i = \frac{(C_{A_{ent.}})_i}{1 + \frac{4\pi(n_g)_i}{Q_{rc}K_i}} \quad (5.30)$$

Substituindo por sua vez $(C_{A_{saí.}})_i$ na equação de balanço ao reagente sólido (Equação (5.23)) o que permite obter uma relação, em cada RPA, entre os caudais de B (à entrada e à saída) e a concentração de A à entrada, obtém-se:

$$\left(\dot{n}_{B_{saí.}}\right)_i = \left(\dot{n}_{B_{ent.}}\right)_i - \frac{2\pi(C_{A_{ent.}})_i}{\frac{K_i}{(n_g)_i} + \frac{4\pi}{Q_{rc}}} \quad (5.31)$$

com K_i dado pela Equação (5.16), (5.17) ou (5.18), dependendo da resistência(s) considerada(s), e $(n_g)_i$ dado pela Equação (5.15).

Sabendo que $\left(\frac{(R_c)_i}{(R_c)_{i-1}}\right)^3 = \left(\frac{\dot{n}_{B_{saí.}}}{\dot{n}_{B_{ent.}}}\right)_i$ (Equação (5.22)) e substituindo no balanço ao reagente

sólido, obtém-se:

$$(R_c)_i^3 - (R_c)_{i-1}^3 + \frac{2\pi(C_{A_{ent.}})_i Q_{rc} (n_g)_i (R_c)_{i-1}^3}{Q_{rc} K_i \left(\dot{n}_{B_{ent.}}\right)_i + 4\pi(n_g)_i \left(\dot{n}_{B_{ent.}}\right)_i} = 0 \quad (5.32)$$

onde $(R_c)_i$ é a única incógnita.

Para a determinação da raiz da Equação (5.32) recorreu-se ao Método de Brent (Press *et al.*, 1992), que garante a convergência desde que a raiz esteja contida no intervalo inicial fornecido. O limite inferior deste intervalo é o raio mínimo que o *core* poderá atingir nos grãos $(R_{c_{min}})$ (Apêndice H) e o limite superior é o raio dos grãos à entrada do reactor ciclone $\left[(R_g)_{rc}\right]$.

5.2.1.1.2 Ciclone Concentrador

O ciclone concentrador é um ciclone de passo simples, em que uma fracção do caudal de gás e de sólido à saída deste é recirculada ao reactor ciclone (ciclone RS_VHE) e o restante será o caudal verificado à saída do CR.

As correntes de sólido e de gás à entrada do concentrador são as correntes de saída do reactor ciclone. Logo, à entrada do concentrador ter-se-á um caudal molar $\left[\left(\dot{n}_{B_{ent.}}\right)_{cc}\right]$ e uma quantidade $(n_{g_{ent.}})_{cc}$ de *B* iguais a $\left(\dot{n}_{B_{saí.}}\right)_{rc}$ (Equação (5.27)) e a $(n_{g_{saí.}})_{rc}$ (Equação (5.28)), respectivamente. Por sua vez, a concentração de *A*, $(C_{A_{ent.}})_{cc}$, e o caudal de gás, Q_{cc} , são iguais a $(C_{A_{saí.}})_{rc}$ (Equação (5.30)) e a Q_{rc} (Equação (5.3)), respectivamente.

Considerando que o ciclone concentrador é um RP os escoamentos são descritos por uma cascata de N_{cc} RPA's em série, tal como se efectuou para o reactor ciclone. Assim, a variação da concentração de *A*, do caudal molar e da quantidade de *B* neste ciclone são determinadas da mesma maneira que no reactor ciclone (Equações (5.23), (5.30) e (5.15), respectivamente), sendo a quantidade (número de grãos) de *B* disponível para a reacção no primeiro RPA dada por:

$$(n_g)_1 = \frac{(n_{g_{saí.}})_{rc}}{N_{cc}} \quad (5.33)$$

À saída do ciclone concentrador tem-se as condições verificadas à saída no último RPA do concentrador quer para a corrente gasosa quer para a de sólido, dado que não há captura de sólido neste ciclone, sendo o débito de *B* à saída do ciclone concentrador dado por:

$$\left(d_{ng_{saí.}}\right)_{cc} = \left(n_{g_{saí.}}\right)_{cc} \frac{N_{cc}}{tr_{cc}} \quad (5.34)$$

em que tr_{cc} é o tempo médio de residência do gás no ciclone concentrador, que por sua vez é determinado pela razão entre o volume do ciclone concentrador (V_{cc}) e o caudal de gás que o atravessa (Q_{cc}):

$$tr_{cc} = \frac{V_{cc}}{Q_{cc}} \quad (5.35)$$

em que $Q_{cc} = Q_{rc}$.

Conversão do reagente sólido e eficiência de remoção do ácido

A conversão do reagente sólido, relativamente ao reagente sólido alimentado ao CR, prevista por este modelo ($X_{SR_{mod.}}$), pode-se obter através da razão entre o caudal molar de B que reagiu no reactor ciclone $\left[\sum_{i=1}^{N_{rc}} \left(\dot{n}_{B_{rea.}}\right)_i\right]$ e no ciclone concentrador $\left[\sum_{i=1}^{N_{cc}} \left(\dot{n}_{B_{rea.}}\right)_i\right]$ e que ficou capturado no sistema reaccional (essencialmente no reactor ciclone), e o caudal molar de B alimentado ao CR $\left(\dot{n}_{B_{ent.}}\right)$, ou seja:

$$X_{SR_{mod.}} = \frac{\left[\sum_{i=1}^{N_{rc}} \left(\dot{n}_{B_{rea.}}\right)_i + \sum_{i=1}^{N_{cc}} \left(\dot{n}_{B_{rea.}}\right)_i\right] (\eta_{capt.tot.})_{SR}}{\dot{n}_{B_{ent.}}} \quad (5.36)$$

A eficiência de remoção de A no sistema reaccional prevista por este modelo, $\eta_{HCl_{SR_{mod.}}}$, obtém-se através de:

$$\eta_{HCl_{SR_{mod.}}} = 1 - \frac{(C_{A_{saí.}})_{cc}}{C_{A_{ent.}}} \quad (5.37)$$

em que $C_{A_{ent.}}$ é a concentração de A à entrada do CR e $(C_{A_{saí.}})_{cc}$ a concentração de A à saída do ciclone concentrador, que por sua vez é igual à concentração de A à saída do último RPA do ciclone concentrador (N_{cc}) .

5.2.1.2 Ciclones sem recirculação

Os sistemas reaccionais sem recirculação, nomeadamente o ciclone Stairmand HE modificado, são ciclones que não incorporam o ciclone concentrador.

A modelação destes ciclones será em tudo análoga à seleccionada para os ciclones de recirculação mas tendo em consideração que $f_{r_{gás}} = f_{r_{sól.}} = 0$ o que conduz a se ter à entrada do reactor ciclone apenas os caudais de alimentação fresca, quer para o reagente sólido (B) quer para o reagente gasoso (A), e à saída do sistema reaccional verificar-se-ão as condições de saída do reactor ciclone.

Assim, no cálculo de $\eta_{HCl_{SR_{mod.}}}$ a $(C_{A_{saí.}})_{cc}$ deverá ser substituída por $(C_{A_{saí.}})_{rc}$ e no de $X_{SR_{mod.}}$ o termo correspondente ao ciclone concentrador, $\sum_{i=1}^{N_{cc}} \left(n_{B_{rea.}} \right)_i$ é nulo. A $(\eta_{capt.tot.})_{SR}$ nestes sistemas reaccionais (sem recirculação) é igual à eficiência de captura das partículas sólidas no reactor ciclone $\left[(\eta_{capt.tot.})_{rc} \right]$.

Elaborou-se um programa em Fortran 77 para calcular os valores previstos pelo modelo para a eficiência de remoção de A , $\eta_{HCl_{SR_{mod.}}}$, e para a conversão do reagente sólido $(X_{SR_{mod.}})$. O Programa intitula-se MODEL_CR/CSR, engloba numa mesma rotina os ciclones de recirculação (CR 2 e CR 2.6) e os ciclones sem recirculação (St HE) estudados e permite seleccionar, de entre as resistências consideradas ao nível dos grãos, a(s) que se pretende incorporar na resistência global (K_i) do processo reaccional em estudo. O procedimento de cálculo efectuado é o seguinte:

1. Selecção da(s) resistência(s) a considerar na resistência global, ao nível dos grãos, para o processo reaccional em estudo;
2. Introdução dos dados das variáveis experimentais: $C_{A_{ent.}}$, Q , $\dot{n}_{B_{ent.}}$ e dos resultados obtidos: $(\eta_{capt.tot.})_{rc}$, $(\eta_{capt.tot.})_{SR}$, $\eta_{HCl_{SR}}$ e X_{SR} , assim como do parâmetro identificador do sistema reaccional a modelar;
3. Introdução dos dados para os restantes parâmetros do modelo: dif e/ou k_s , $f_{r_{gás}}$, $f_{r_{sól.}}$, R_g , α , $R_{c_{mín.}}$, N_{rc_i} , N_{cc} , f_{cap_i} com $i = CR2, CR2.6$ e $St HE$;
4. Procede ao cálculo do tempo médio de residência do gás no reactor ciclone (tr_{rc}) e no caso do sistema reaccional ser do tipo CR efectua também o mesmo cálculo para o ciclone concentrador (tr_{cc});
5. Procede ao cálculo do débito de B (número de grãos por unidade de tempo) à entrada do sistema reaccional ($d_{ng_{ent.}}$);
6. Com os valores de $(\eta_{capt.tot.})_{rc}$ e f_{cap} procede à determinação de $\eta_{f_{cap}}$;
7. Se o sistema reaccional é do tipo CR, estabelece uma estimativa inicial para as variáveis de saída do ciclone concentrador, caso contrário passa ao ponto seguinte.

A estimativa inicial, para as variáveis que envolvem sólido, tem por base a eficiência de captura das partículas sólidas no reactor ciclone $(\eta_{capt.tot.})_{rc}$. Assim, o caudal

molar $\left[\left(\dot{n}_{B_{saí.}} \right)_{cc_est.} \right]$ e o débito $\left[\left(d_{ng_{saí.}} \right)_{cc_est.} \right]$ de B à saída do ciclone concentrador

são estimados por:

$$\left(\dot{n}_{B_{saí.}} \right)_{cc_est.} = \dot{n}_{B_{ent.}} \left[1 - (\eta_{capt.tot.})_{rc} \right] \quad (5.38)$$

e

$$\left(d_{ng_{saí.}} \right)_{cc_est.} = d_{ng_{ent.}} \left[1 - (\eta_{capt.tot.})_{rc} \right] \quad (5.39)$$

Para a corrente gasosa, considera que em média a concentração de ácido nesta corrente diminui 50% do seu valor inicial, logo:

$$\left(C_{A_{saí.}}\right)_{cc_est.} = 0,5C_{A_{ent.}} \quad (5.40)$$

8. De seguida calcula o valor das variáveis do modelo à entrada do reactor ciclone: caudal de reagente sólido $\left[\left(\dot{n}_{B_{ent.}}\right)_{rc}\right]$ e respectivo débito $\left[\left(d_{ng_{ent.}}\right)_{rc}\right]$, o raio dos grãos $\left(R_g\right)_{rc}$, o caudal de gás $\left(Q_{rc}\right)$ e a concentração de ácido $\left(C_{A_{ent.}}\right)_{rc}$;
9. Inicia o ciclo de cálculo do valor das variáveis do modelo para a cascata de RPA's seleccionada no reactor ciclone $\left(N_{rc}\right)$, sendo o primeiro passo a determinação do valor de R_c no 1º RPA $\left[\left(R_c\right)_1\right]$;
10. Com o valor de $\left(R_c\right)_1$, calcula o valor das restantes variáveis para o 1º RPA, nomeadamente: $\left(R_r\right)_1$, K_1 , $\left(C_{A_{saí.}}\right)_1$, $\left(\dot{n}_{B_{saí.}}\right)_1$, $\left(\dot{n}_{B_{rea.}}\right)_1$ e de seguida (dado que entre RPA's uma dada fracção de sólido fica indisponível para continuar a reagir) o valor de algumas destas variáveis à entrada do 2º RPA: $\left(\dot{n}_{B_{ent.}}\right)_2$ e $\left(n_g\right)_2$;
11. Repete os passos 9 e 10 para os restantes RPA's, obtendo no final o valor das variáveis do modelo, à saída do último RPA $\left(N_{rc}\right)$ e procede ao cálculo do valor das variáveis que englobam sólido, à saída do reactor ciclone: $\left(\dot{n}_{B_{saí.}}\right)_{rc}$, $\left(n_{g_{saí.}}\right)_{rc}$;
12. Uma vez terminada a cascata de RPA's no reactor ciclone e caso o sistema reaccional seja um CR, inicia o ciclo da cascata de RPA's $\left(N_{cc}\right)$ no ciclone concentrador (ponto 13), caso contrário passa para o ponto 15;
13. Repete os passos 9 e 10, obtendo no final o valor das variáveis do modelo à saída do ciclone concentrador (coincidem com o valor da respectiva variável à saída do N_{cc} RPA): $\left(C_{A_{saí.}}\right)_{cc}$, $\left(\dot{n}_{B_{saí.}}\right)_{cc}$, $\left(n_{g_{saí.}}\right)_{cc}$ e Q_{cc} .
14. A estimativa inicial, para as variáveis à saída do ciclone concentrador, é verificada através do cálculo do erro relativo entre o valor encontrado para estas variáveis $\left(C_{A_{saí.}}\right)_{cc}$,

$$\left(\dot{n}_{B_{saí.}} \right)_{cc} \text{ e } \left(d_{ng_{saí.}} \right)_{cc} \text{ e o respectivo valor estimado } \left(C_{A_{saí.}} \right)_{cc_est.}, \left(\dot{n}_{B_{saí.}} \right)_{cc_est.} \text{ e } \left(d_{ng_{saí.}} \right)_{cc_est.}$$

O valor absoluto da raiz do somatório dos quadrados dos erros relativos determinados deverá ser inferior a 0,5%. Caso esta restrição não seja obedecida repete todo o procedimento de cálculo com uma nova estimativa. Como nova estimativa é considerado o valor encontrado para cada uma das variáveis, no final de cada iteração.

15. Por fim, procede ao cálculo da estimativa do modelo para a conversão do reagente sólido

$$\left(X_{SR_mod.} \right) \text{ e para a eficiência de remoção do ácido } \left(\eta_{HCl_{SR_mod.}} \right).$$

5.2.2 Estimação dos parâmetros do modelo

O modelo incorpora vários parâmetros que serão classificados em parâmetros da reacção e do reactor de forma a facilitar a sua abordagem. Na Tabela 5.1 apresentam-se os parâmetros do modelo agrupados de acordo com a classificação adoptada.

Tabela 5.1 – Parâmetros do modelo

Parâmetros	Símbolo	Definição
Reacção	k_s	Constante cinética
	dif	Coefficiente de difusão efectiva de A em D
	R_g	Raio inicial dos grãos
	$R_{c_{min.}}$	Raio mínimo do <i>core</i> nos grãos
	M_B	Massa molar de B
	ρ_B	Massa volúmica de B
	α	Razão entre o volume molar de D e de B
Reactor	N_{rc}	Número de RPA's em série no reactor ciclone
	N_{cc}	Número de RPA's em série no ciclone concentrador
	f_{cap}	Fracção de sólido que é capturado entre RPA's e que fica indisponível para continuar a reagir
	$f_{r_{sól.}}$	Fracção de recirculação de sólido ao reactor ciclone
	$f_{r_{gás}}$	Fracção de recirculação de gás ao reactor ciclone
	V_{rc}	Volume do reactor ciclone
	V_{cc}	Volume do ciclone concentrador
	$(\eta_{capt.tot.})_{rc}$	Eficiência global de captura das partículas sólidas no reactor ciclone
	$(\eta_{capt.tot.})_{SR}$	Eficiência global de captura das partículas sólidas no sistema reaccional

Tendo por base a caracterização do sistema reaccional, assim como o trabalho experimental efectuado e os resultados obtidos neste, alguns dos parâmetros do modelo são conhecidos ou podem ser calculados. Os restantes parâmetros terão de ser estimados por optimização. De seguida efectua-se uma breve descrição para cada um dos parâmetros do modelo abordando, sempre que seja aplicável ou viável, o seu valor e a sua forma de cálculo.

5.2.2.1 Parâmetros da reacção

Os parâmetros da reacção, k_s e dif , normalmente referenciados como cinéticos, deverão ser iguais nos três sistemas reaccionais e independentes do sistema, pois são parâmetros intrínsecos da reacção que ocorre e das condições operatórias. Perante o desconhecimento do valor a atribuir a estes parâmetros, quando o sistema reaccional é um ciclone, procedeu-se à sua determinação recorrendo a optimização tendo-se então seleccionado como limites do intervalo de variação $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$ para k_s e $1,0 \times 10^{-12}$ e $1,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para dif . A ampla gama de valores

seleccionada para o intervalo de variação destes parâmetros está relacionada com a variabilidade de valores encontrada na literatura para o processo reaccional compostos de cálcio/HCl (Yassin *et al.*, 2007; Lie e Bie, 2006; Koch *et al.*, 2005; Fonseca *et al.*, 2003, 2001, 1998; Fonseca, 1999; Peukert e Löffler, 1993; Duo *et al.*, 1993), dependendo do sistema reaccional considerado e das condições operatórias.

Os restantes parâmetros associados à reacção em estudo ($\text{Ca(OH)}_2/\text{HCl}$), considerando que o produto da reacção é $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, encontram-se na Tabela 5.2. Os valores de R_g e ρ_B foram obtidos na caracterização do reagente sólido efectuada por Fonseca (1999) e o procedimento de cálculo de $R_{c_{\min.}}$ encontra-se no Apêndice H.

Tabela 5.2 – Parâmetros do sistema reaccional

Parâmetro	Valor
R_g	$1,5 \times 10^{-7} \text{ m}$
$R_{c_{\min.}}$	$9,32 \times 10^{-8} \text{ m}$
M_B	$74,09 \text{ kmol kg}^{-1}$
ρ_B	2350 kg m^{-3}
α	2,37

5.2.2.2 Parâmetros do reactor

5.2.2.2.1 Número de RPA's no reactor ciclone

Numa abordagem inicial, considerou-se que o número de RPA's em série em cada reactor ciclone (N_{rc}) deveria assumir um valor distinto para cada reactor, dado que a hidrodinâmica do escoamento é, em princípio, diferente em cada um deles. Os reactores ciclone usados nos CR, embora sejam da mesma geometria (RS_VHE), apresentam tamanhos diferentes. Assim, não só as eficiências de captura das partículas sólidas são diferentes, como também a velocidade dos fluidos à entrada do reactor ciclone (tanto a eficiência de captura como a velocidade dos fluidos é inferior para o reactor ciclone de maior dimensão, RS_VHE 2.6). O reactor ciclone Stairmand HE modificado também deverá apresentar um comportamento diferente do esperado nos RS_VHE dado que, não só possui uma geometria diferente, como também apresenta uma velocidade dos fluidos à entrada do ciclone muito superior à verificada nos RS_VHE utilizados.

Perante o exposto, o modelo incorporará o parâmetro N_{rc} associado a cada um dos reactores ciclone estudados, ou seja, $N_{rc_CR\ 2}$ para o reactor ciclone do CR 2, $N_{rc_CR\ 2.6}$ para o do CR 2.6 e $N_{rc_St\ HE}$ para o reactor ciclone Stairmand HE modificado. Estes três parâmetros são desconhecidos logo serão determinados por optimização.

A consideração de que o reactor ciclone é descrito por uma cascata de RPA's iguais e dispostos em série, leva a que o reactor ciclone seja ponderado como apresentando geometria cilíndrica com um dado diâmetro, D^* , normalmente denominado por diâmetro equivalente do ciclone (Hoffman e Stein, 2008). O conhecimento deste diâmetro é relevante dado que, dependendo do número de RPA's em série em cada reactor ciclone (N_{rc}), é necessário garantir que cada RPA não apresenta dimensões (altura e diâmetro) inferiores ao tamanho das partículas do reagente sólido ($R_p = 1,5 \times 10^{-5}$ m). O diâmetro equivalente do reactor ciclone é então determinado por:

$$D^* = 2 \sqrt{\frac{V_{rc}}{\pi H}} \quad (5.41)$$

em que V_{rc} e H são o volume e a altura total do reactor ciclone, respectivamente. Assim, obtiveram-se valores de D^* da ordem de $1,3 \times 10^{-2}$ m para os reactores ciclone mais pequenos (St HE e RS_VHE 2) e da ordem de $1,5 \times 10^{-2}$ m para o de maior dimensão (RS_VHE 2.6). Relativamente à altura de cada RPA, desde que N_{rc} seja inferior a 2550 (para os reactores RS_VHE 2 e St HE) ou a 4500 (para o reactor RS_VHE 2.6) é garantido que esta é superior a $3,0 \times 10^{-5}$ m (diâmetro de cada partícula do reagente sólido).

5.2.2.2.2 Número de RPA's no ciclone concentrador

O ciclone concentrador é um ciclone de passo simples. Assim, o escoamento do gás e do sólido neste ciclone será, em princípio, bem descrito considerando-o como um reactor perfeitamente agitado (RPA). No entanto, e perante o desconhecimento de qual o melhor reactor para descrever o ciclone concentrador, será também considerada a hipótese de ser descrito por um RP (o escoamento do gás e do sólido é descrito por uma cascata de N_{cc} RPA's em série, tal como se considerou no

reactor ciclone, exceptuando-se o facto de não ocorrer captura de sólido). Tal como N_{rc} , N_{cc} é um parâmetro do modelo desconhecido e, conseqüentemente, será determinado recorrendo a optimização.

5.2.2.2.3 Fracção de sólido que é capturado entre RPA's e que fica indisponível para continuar a reagir

Como já se referiu anteriormente, (ver ponto 5.2.2.2.1) a hidrodinâmica do escoamento é diferente em cada um dos sistemas reaccionais estudados e, conseqüentemente, também o será nos respectivos reactores ciclone. Este fenómeno pode influenciar quer N_{rc} , quer $\eta_{f_{cap}}$ através do parâmetro f_{cap} (Equação (5.10)). Assim, f_{cap} poderá variar em função do reactor ciclone considerado e desta forma o modelo deverá incorporar $f_{cap_CR\ 2}$, $f_{cap_CR\ 2.6}$ e $f_{cap_St\ HE}$, cujos valores serão obtidos por optimização.

5.2.2.2.4 Fracção de recirculação de gás e de sólido nos ciclones de recirculação

A fracção de recirculação de sólido ($f_{r_{sól.}}$) nos ciclones de recirculação (CR), à escala laboratorial, é ainda desconhecida. No entanto, e para efeitos de modelação, esta será considerada igual à do gás ($f_{r_{gás}}$) dado que a corrente de saída dos ciclones RS_VHE apresenta um teor de sólido muito baixo, sendo essencialmente constituída por finos devido à elevada eficiência de captura das partículas sólidas verificada nos ciclones RS_VHE estudados. Quanto à fracção de recirculação de gás, utilizou-se o valor determinado no estudo desenvolvido por Dias e Fernandes (1997). Estes autores efectuaram um estudo, à escala laboratorial, recorrendo a um ciclone de recirculação semelhante ao CR 2 usado no presente trabalho, tendo obtido $f_{r_{gás}} \approx 14\%$ quando o caudal de gás à entrada do CR era de $2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$. No CR 2.6 a fracção de recirculação de gás e de sólido devem ser ligeiramente superiores às verificadas no CR 2 uma vez que as quedas de pressão no RS_VHE 2.6 são inferiores. No entanto, e independentemente do ciclone de recirculação a modelar, será considerado que tanto $f_{r_{gás}}$ como $f_{r_{sól.}}$ são independentes do CR considerado e tomam o valor de 14%. A consideração de que $f_{r_{sól.}} = f_{r_{gás}}$ pressupõe que o ciclone concentrador está a operar como divisor de caudais e não como concentrador. À escala laboratorial, e perante os

ciclones RS_VHE usados, assim como alguma evidência experimental à escala piloto (Salcedo e Pinho, 2003) é perfeitamente aceitável esta hipótese.

Perante o exposto, e por uma questão de simplificação, o modelo passará a considerar o parâmetro f_r , independentemente de se tratar da fracção de recirculação de sólido ou de gás.

5.2.2.2.5 Volume do reactor ciclone e do ciclone concentrador

Os volumes úteis, para efeitos reaccionais, do reactor ciclone (ciclone RS_VHE), V_{rc} , e do ciclone concentrador (V_{cc}) encontram-se na Tabela 5.3. O procedimento de cálculo destes volumes apresenta-se no Apêndice E.1.

Tabela 5.3 – Volume útil do reactor ciclone e do ciclone concentrador

Sistema Reaccional	$V_{rc} \times 10^5$ (m ³)	$V_{cc} \times 10^5$ (m ³)
CR 2	1,06	2,86
CR 2.6	2,34	2,87
St HE	1,07	---

5.2.2.2.6 Eficiência global de captura das partículas sólidas no sistema reaccional

Os sistemas reaccionais com recirculação estudados (CR's), em presença de reacção, apresentaram eficiências globais médias de captura das partículas sólidas, com um nível de confiança de 95%, de $(96,0 \pm 0,3)\%$ e de $(91,8 \pm 0,6)\%$ no CR 2 e no CR 2.6, respectivamente. Para o sistema reaccional sem recirculação (St HE) esta eficiência foi de $(96,4 \pm 0,5)\%$.

5.2.2.2.7 Eficiência global de captura das partículas sólidas no reactor ciclone

A eficiência global média de captura das partículas sólidas no reactor ciclone (ciclone RS_VHE) que integra os ciclones de recirculação, na presença de reacção, foi de $(95,5 \pm 0,4)\%$ no RS_VHE 2 e de $(90,6 \pm 0,6)\%$ no RS_VHE 2.6, com um nível de confiança de 95%.

5.2.2.3 Extracção dos parâmetros do modelo por optimização

De acordo com o exposto nos pontos anteriores, os parâmetros do modelo a estimar por optimização são: k_s , dif , $N_{rc_CR\ 2}$, $N_{rc_CR\ 2.6}$, $N_{rc_St\ HE}$, $f_{cap_CR\ 2}$, $f_{cap_CR\ 2.6}$, $f_{cap_St\ HE}$ e N_{cc} .

Efectuando uma optimização não-linear nestes parâmetros, é possível estimar qual o valor destes que melhor ajusta os resultados experimentais aos previstos pelo modelo. Para isso aplicou-se o algoritmo MSGA (Salcedo, 1992) ao qual foi acoplado o programa MODEL_CR/CSR na forma de sub-rotina. A optimização teve por finalidade minimizar o somatório do quadrado da diferença entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, quer para a eficiência de remoção do reagente gasoso ($\eta_{HCl_{SR}}$), quer para a conversão do reagente sólido (X_{SR}). A função objectivo ($f_{obj.}$) a minimizar foi então definida como:

$$f_{obj.} = \sum_{i=1}^{N_{exp.}} \left[\left(\eta_{HCl_{SR_mod.}} - \eta_{HCl_{SR}} \right)^2 + \left(X_{SR_mod.} - X_{SR} \right)^2 \right] \quad (5.42)$$

em que $N_{exp.}$ é o número de dados experimentais. Nesta optimização consideraram-se em simultâneo todos os ensaios experimentais realizados nos três sistemas reaccionais para os quais se verificaram as condições e os resultados experimentais apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Condições e resultados experimentais seleccionados para a extracção dos parâmetros por optimização

Sistema Reaccional	$Q \times 10^4$ (m ³ N s ⁻¹)	$C_{A_{ent.}} \times 10^2$ (mol m ⁻³)	$W_{B_{ent.}} \times 10^7$ (kg s ⁻¹)	X_{SR} (%)	$\eta_{HCl_{SR}}$ (%)
CR 2		0,734 – 1,82	1,07 – 3,65	12,3 – 25,8	9,64 – 84,2
CR 2.6	2,9	0,686 – 1,84	1,04 – 6,65	17,1 – 31,3	16,0 – 93,5
St HE		0,759 – 1,85	1,40 – 3,19	14,1 – 20,8	11,9 – 69,4

Considerando todos os parâmetros a obter por optimização, efectuou-se uma primeira optimização. De uma análise crítica desta optimização inicial, verificou-se que as variáveis N_{cc} e N_{rc} evoluíram para o limite superior do respectivo intervalo de variação atribuído. Procedeu-se

então, à realização de mais duas optimizações com dois valores distintos para o limite superior do intervalo. A Tabela 5.5 resume, para as três optimizações iniciais efectuadas, as condições iniciais e os resultados obtidos.

Tabela 5.5 – Análise dos parâmetros do modelo obtidos para as três optimizações iniciais

Condições iniciais		Resultados obtidos		
Parâmetro	Intervalo	CR 2	CR 2.6	St HE
dif ($m^2 s^{-1}$)	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-7}$		$4,5 \times 10^{-8}$	
k_s ($m s^{-1}$)	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^5$		1×10^5	
N_{rc}	1 – 50	42	50	50
N_{cc}	1 – 50	50	50	---
f_{cap}	0-1	0,3	0,7	0,8
$f_{obj.}$			0,556	
dif ($m^2 s^{-1}$)	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-7}$		$4,6 \times 10^{-8}$	
k_s ($m s^{-1}$)	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^5$		1×10^5	
N_{rc}	1 – 100	92	100	95
N_{cc}	1 – 100	1	1	---
f_{cap}	0-1	0,4	0,7	0,8
$f_{obj.}$			0,555	
dif ($m^2 s^{-1}$)	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-7}$		$5,6 \times 10^{-8}$	
k_s ($m s^{-1}$)	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^5$		1×10^5	
N_{rc}	1 – 200	200	195	200
N_{cc}	1 – 200	1	1	---
f_{cap}	0-1	0,6	0,8	0,9
$f_{obj.}$			0,554	

Relativamente aos parâmetros da reacção (cinéticos), observou-se que, o parâmetro k_s evoluiu sistematicamente para o valor do limite superior atribuído ao intervalo de variação ($1 \times 10^5 m s^{-1}$) enquanto que dif se manteve em valores de ordem de grandeza de $10^{-8} m^2 s^{-1}$. O cálculo das

respectivas constantes de tempo, $\left(\tau_{k_s} = \frac{R_g}{k_s} \approx 1,5 \times 10^{-12} \text{ s} \text{ e de } \tau_{dif} = \frac{R_g^2}{dif} \approx 4,5 \times 10^{-7} \text{ s} \right)$, indica que a inclusão de k_s em série com dif não tem influência significativa no desempenho do modelo e assim, poder-se-ia desprezar a resistência associada à reacção química (k_s). No entanto, esta hipótese foi validada efectuando uma nova optimização considerando-se apenas regime difusional, tendo-se então obtido o valor de 0,555 para a $f_{obj.}$. Tendo em consideração que, não se registaram alterações significativas quer para a $f_{obj.}$ quer para o valor encontrado para os restantes parâmetros, nas subsequentes optimizações efectuadas o parâmetro k_s foi desprezado e, consequentemente, o modelo passou apenas a considerar como resistência a difusão na camada do produto sólido formada (dif).

Para os parâmetros do reactor, observou-se que, o parâmetro N_{rc} evoluiu sistematicamente para um valor muito próximo ou até mesmo para o limite superior do respectivo intervalo de variação e toma valores da mesma ordem de grandeza nos diferentes reactores ciclone testados. Um comportamento oposto foi observado para o parâmetro N_{cc} uma vez que evoluiu para o limite inferior (1), excepto quando N_{rc} estava a ser optimizado na gama de 1-50 RPA's. Tendo por base os valores encontrados para a função objectivo, praticamente constantes, tudo leva a crer que o modelo é pouco sensível a estes parâmetros. Perante estes resultados, efectuaram-se novas optimizações tendo por finalidade avaliar a hipótese de $N_{cc} = 1$, ou de N_{rc} ser igual nos três reactores ciclone ou de ambas simultaneamente. As condições e os resultados obtidos na análise dos parâmetros N_{rc} e N_{cc} encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Análise aos parâmetros N_{rc} e N_{cc}

Condições iniciais		Resultados obtidos		
Parâmetro	Intervalo	CR 2	CR 2.6	St HE
$N_{cc} = 1$				
$dif \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-7}$		$5,0 \times 10^{-8}$	
N_{rc}	1 – 50	50	50	50
f_{cap}	0-1	0,5	0,7	0,8
$f_{obj.}$			0,556	
$N_{rc} = 100$				
$dif \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-7}$		$5,5 \times 10^{-8}$	
N_{cc}	1 – 100	25	25	---
f_{cap}	0-1	0,5	0,8	0,9
$f_{obj.}$			0,555	
$N_{rc} = 100 \text{ e } N_{cc} = 1$				
$dif \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-7}$		$5,0 \times 10^{-8}$	
f_{cap}	0-1	0,5	0,8	0,8
$f_{obj.}$			0,554	

Como se pode verificar pelos resultados apresentados na Tabela 5.6 não se observaram diferenças significativas no valor encontrado para os parâmetros do modelo, assim como no valor da $f_{obj.}$ pelo facto de se fixar N_{cc} em 1. Relativamente à hipótese de N_{rc} ser igual nos três reactores ciclone, mais uma vez, não se verificam alterações merecedoras de registo. De notar apenas que N_{cc} assume o valor de 25 embora os resultados anteriores já tenham demonstrado a sua reduzida influência. Por fim e relativamente à última hipótese, as conclusões são óbvias, ou seja o facto de se considerar $N_{cc} = 1$ e N_{rc} igual nos três reactores ciclone, não produz alterações significativas no valor da função objectivo e, consequentemente no desempenho do modelo. No entanto, é relevante referir que a validação desta última hipótese permite reduzir para metade o número de parâmetros do modelo a obter por optimização.

Por último, decidiu-se ainda analisar a hipótese em que se considera que o parâmetro f_{cap} é igual para os três reactores ciclone. No sentido de isolar efeitos, optou-se por efectuar uma

optimização em que apenas se desprezou k_s , mantendo-se os restantes parâmetros a otimizar. Posteriormente, repetiu-se a hipótese anterior mas, para além de se desprezar k_s , considerou-se $N_{cc} = 1$ e N_{rc} igual nos três reactores ciclone. A Tabela 5.7 apresenta as condições iniciais e os resultados obtidos na análise do parâmetro f_{cap} .

Tabela 5.7 – Análise do parâmetro f_{cap}

Condições iniciais		Resultados obtidos		
Parâmetro	Intervalo	CR 2	CR 2.6	St HE
dif ($m^2 s^{-1}$)	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-7}$		$4,4 \times 10^{-8}$	
N_{rc}	1 – 100	100	3	2
N_{cc}	1 – 100	18	18	---
f_{cap}	0-1		0,4	
$f_{obj.}$			0,589	
$N_{rc} = 100$ e $N_{cc} = 1$				
dif ($m^2 s^{-1}$)	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-7}$		$4,0 \times 10^{-8}$	
f_{cap}	0-1		0,5	
$f_{obj.}$			0,663	

O facto observado mais relevante é o incremento do valor da função objectivo, sendo mais notório na hipótese de se considerar f_{cap} igual nos três reactores ciclone, $N_{rc} = 100$ e $N_{cc} = 1$, indicando que, não só f_{cap} tem um papel relevante no modelo, como também é intrínseco do reactor ciclone e, conseqüentemente, o modelo deverá incorporar este parâmetro para cada um dos reactores ciclone estudados.

No sentido de avaliar a reprodutibilidade dos valores para os parâmetros do modelo obtidos por aplicação do algoritmo de optimização MSGA, foram executadas 10 optimizações para as mesmas condições experimentais e iniciais. Na Tabela 5.8 apresentam-se os valores médios e os respectivos intervalos de confiança a 95%. Uma análise dos referidos intervalos permite concluir que a variabilidade dos valores dos parâmetros é muito reduzida, verificando-se assim uma boa reprodutibilidade.

Tabela 5.8 – Reprodutibilidade do valor dos parâmetros obtidos por optimização

Condições iniciais		Resultados obtidos		
Parâmetro	Intervalo	CR 2	CR 2.6	St HE
$N_{rc} = 100$ e $N_{cc} = 1$				
dif ($m^2 s^{-1}$)	$1 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-7}$		$(4,9 \pm 0,1) \times 10^{-8}$	
f_{cap}	0-1	$0,42 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,02$
$f_{obj.}$			$0,5545 \pm 0,0001$	

Perante todos os resultados encontrados na análise aos parâmetros do modelo obtidos por optimização, concluiu-se que:

- A resistência controlante é a difusão na camada de produto sólido formada (dif);
- O reactor ciclone pode ser descrito por uma cascata de RPA's em série sendo N_{rc} igual nos três reactores ciclone;
- O ciclone concentrador existente nos CR's pode ser descrito por um RPA ($N_{cc} = 1$);
- A fracção de sólido que é capturado entre RPA's e que fica indisponível para continuar a reagir (f_{cap}) é dependente do reactor ciclone.

Assim, o número mínimo de parâmetros do modelo a obter por optimização foi quatro, sendo um deles da reacção (dif) e os restantes intrínsecos ao reactor ciclone ($f_{cap_CR\ 2}, f_{cap_CR\ 2.6}, f_{cap_St\ HE}$). Após se ter encontrado o número mínimo de parâmetros do modelo, as optimizações subsequentes foram realizadas considerando um nível de precisão superior permitindo desta forma obter valores mais rigosos.

Na Figura 5.1 apresentam-se os resultados obtidos para os quatro parâmetros do modelo considerando diferentes cascatas de RPA's em série (N_{rc}) no reactor ciclone, assim como o valor encontrado para a $f_{obj.}$.

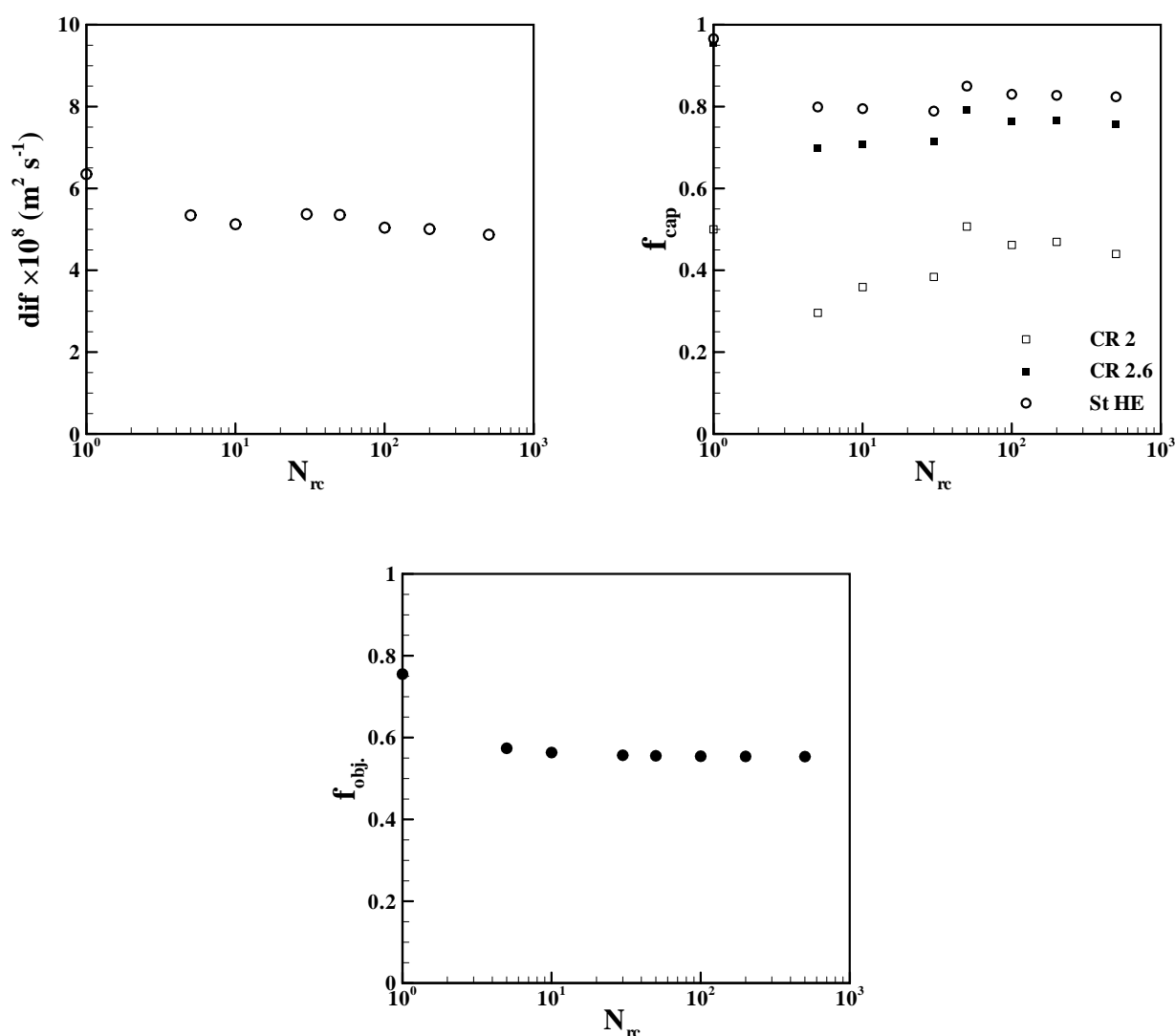


Figura 5.1 – Variação dos parâmetros dif e f_{cap} com N_{rc}

Pela análise dos resultados ilustrados na Figura 5.1 verifica-se que o parâmetro da reacção (dif) é independente de N_{rc} desde que este seja superior a 5. Um comportamento semelhante pode ser observado no valor encontrado para a f_{obj} . Relativamente a f_{cap} em cada reactor ciclone, verificou-se que este parâmetro é praticamente constante para valores de N_{rc} superiores a 50. Assim, e seleccionando $N_{rc} = 100$ os restantes parâmetros do modelo, cujos valores foram obtidos por optimização, considerando um nível precisão superior, tomam os seguintes valores:

- $dif = 5,04 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- $f_{cap_CR\ 2} = 0,46$; $f_{cap_CR\ 2.6} = 0,77$; $f_{cap_St\ HE} = 0,83$

Na Tabela 5.9 apresenta-se um resumo de todos os parâmetros finais a considerar no modelo e o valor atribuído a cada um deles.

Tabela 5.9 – Valor dos parâmetros finais do modelo

Parâmetros	Símbolo	Valor
Reacção	dif	$5,04 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
	R_g	$1,5 \times 10^{-7} \text{ m}$
	$R_{c_{\min.}}$	$9,32 \times 10^{-8} \text{ m}$
	M_B	$74,09 \text{ kmol kg}^{-1}$
	ρ_B	2350 kg m^{-3}
	α	2,37
Reactor	N_{rc}	100
	N_{cc}	1
	$f_{cap_CR\ 2}$	0,46
	$f_{cap_CR\ 2.6}$	0,77
	$f_{cap_St\ HE}$	0,83
	f_r	0,14
	V_{rc}	(RS_VHE 2) $1,06 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
		(RS_VHE 2.6) $2,34 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
		(St HE) $1,07 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
	V_{cc}	(CR 2) $2,86 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
		(CR2.6) $2,87 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
	$(\eta_{capt.tot.})_{rc}$	(RS_VHE 2) 95,5%
		(RS_VHE 2.6) 90,6%
	$(\eta_{capt.tot.})_{SR}$	(CR 2) 96,0%
		(CR 2.6) 91,8%
		(St HE) 96,4%

Como se referiu no ponto 5.2 o modelo desenvolvido apenas considerou o fenómeno reaccional ao nível dos grãos apresentando então como possíveis resistências a reacção química (k_s) e a difusão na camada de produto sólido formada (dif) e, consequentemente, a resistência à difusão do ácido nos poros do reagente sólido (def) foi desprezada. No entanto, foi posteriormente

avaliada a variação ocorrida neste coeficiente de difusão tendo por base o *Dusty Gas Model*, tendo-se obtido, para a temperatura de reacção (53 °C), uma estimativa inicial (antes da reacção), para def na ordem dos $3,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e após a reacção, uma estimativa da ordem dos $1,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ tendo por base os resultados experimentais ou de $1,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ recorrendo às previsões do modelo (Apêndice F).

Perante estes resultados, e efectuando uma comparação dos valores obtidos para o coeficiente de difusividade efectiva do HCl nos poros do reagente sólido (def), com o valor obtido para dif , pode-se concluir que a hipótese de se considerar def desprezável é aceitável.

5.2.3 Validação do modelo

Na validação do modelo efectuou-se uma comparação dos resultados previstos pelo modelo com os obtidos experimentalmente para a eficiência de remoção do HCl ($\eta_{HCl_{SR}}$) e para a conversão do reagente sólido (X_{SR}) no sistema reaccional em função da razão R/RE , para cada um dos sistemas reaccionais estudados quando verificadas as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.4.

Os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, para cada razão R/RE , de $\eta_{HCl_{SR}}$ e de X_{SR} encontram-se nas Figuras 5.2 e 5.3, respectivamente.

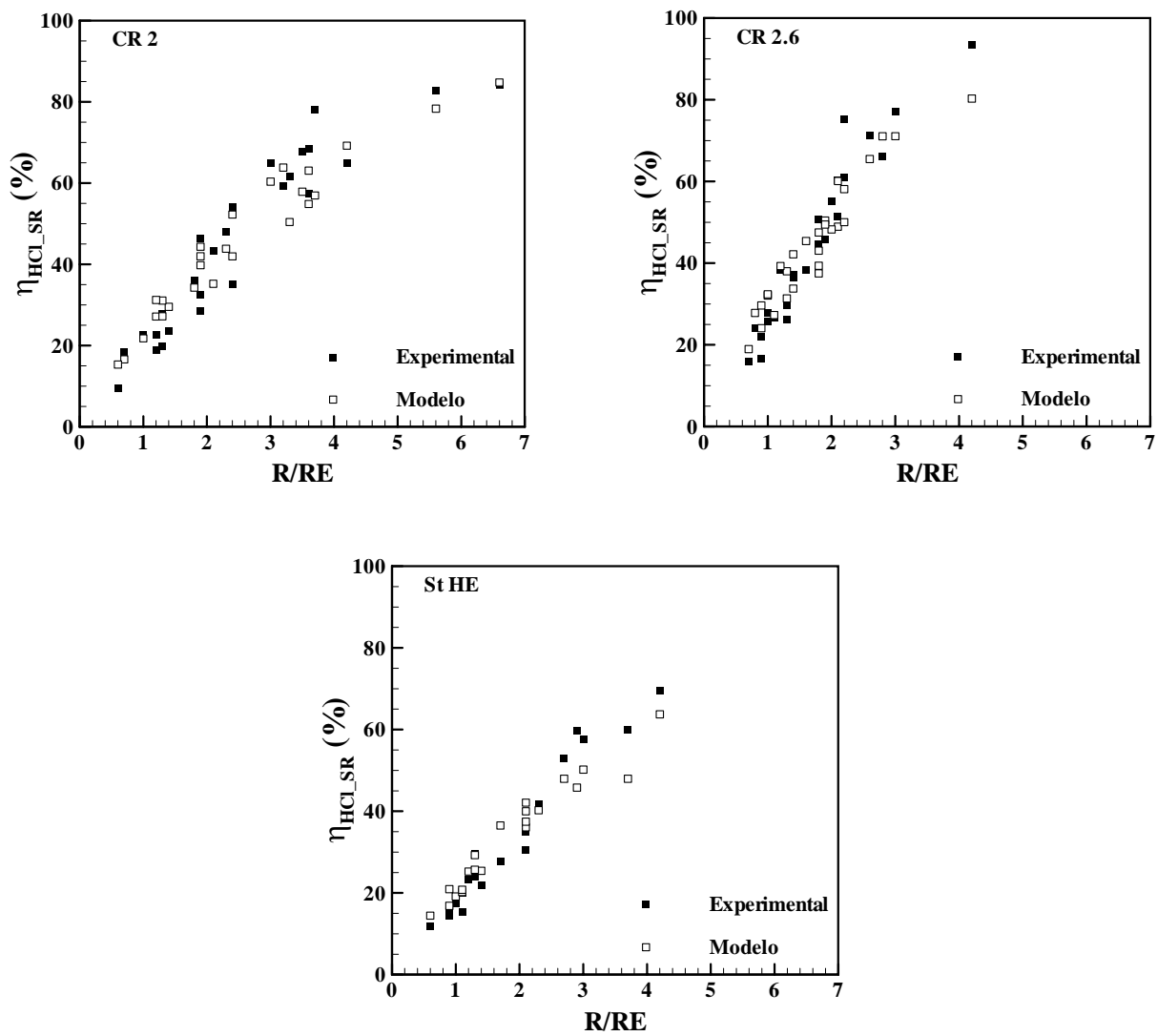


Figura 5.2 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo para a eficiência de remoção do HCl

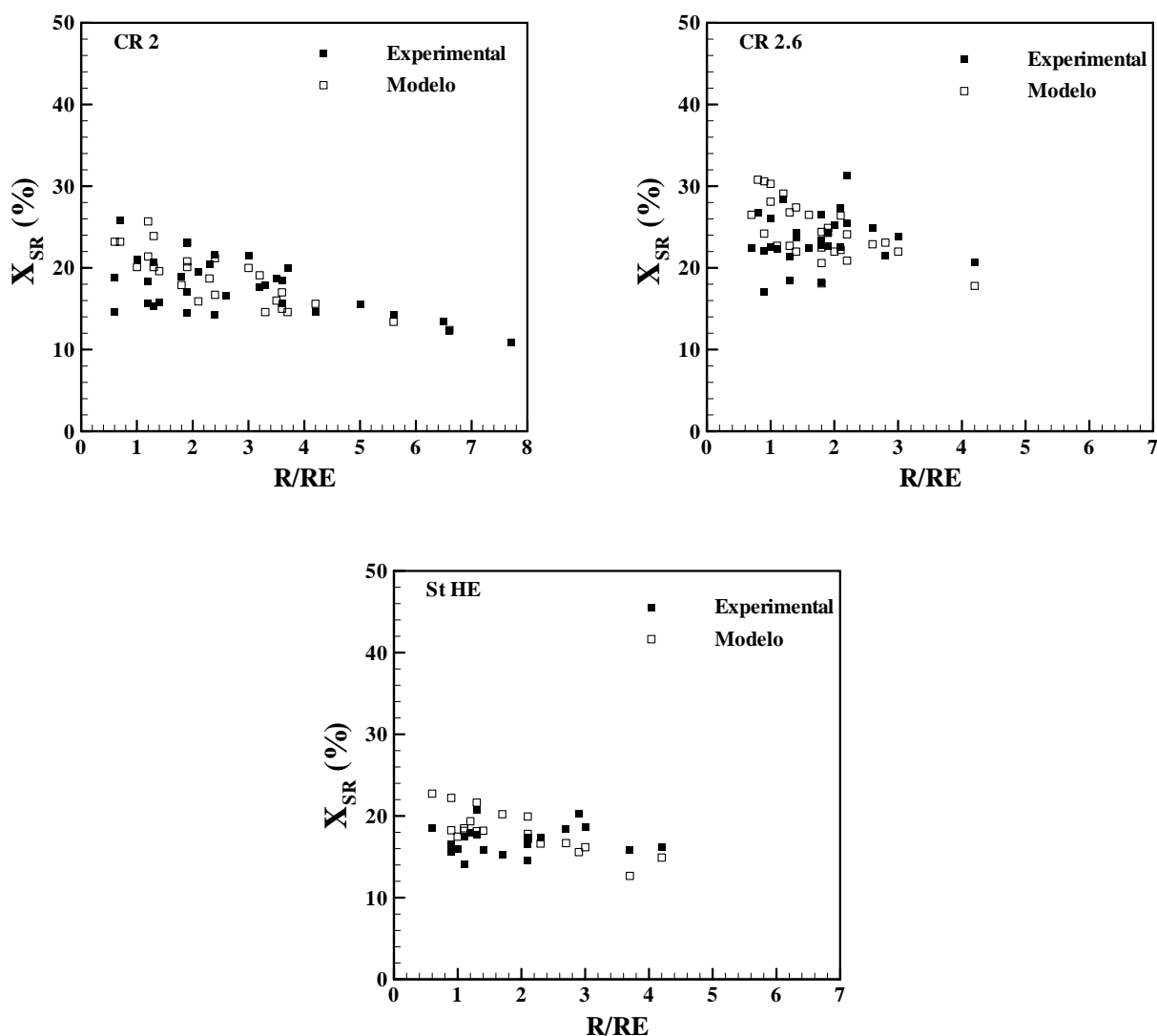


Figura 5.3 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo para a conversão do reagente sólido

Como se pode constatar as previsões do modelo são consideravelmente concordantes com os resultados obtidos experimentalmente, quer para a eficiência de remoção do ácido quer para a conversão do reagente sólido, independentemente do sistema reaccional considerado.

A razão R/RE traduz a relação existente entre as quantidades de reagente sólido ($W_{B_{ent.}}$) e de gasoso ($C_{A_{ent.}}$) alimentadas ao sistema reaccional em cada instante (R) e a relação estequiométrica destas duas variáveis experimentais (RE). Uma vez que estas variáveis experimentais são independentes, seleccionaram-se gamas de $C_{A_{ent.}}$ e de $W_{B_{ent.}}$ constantes em cada

sistema reaccional para corroborar as previsões do modelo. A selecção de cada gama teve por base não só englobar o maior número de dados experimentais como de amplitude de R/RE possíveis.

Nas Figuras 5.4 a 5.9 apresentam-se os resultados experimentais e previstos pelo modelo para uma concentração de ácido (Figuras 5.4 a 5.6) e para um caudal mássico de reagente sólido (Figuras 5.7 a 5.9) à entrada do sistema reaccional constante, para os três sistemas reaccionais testados.

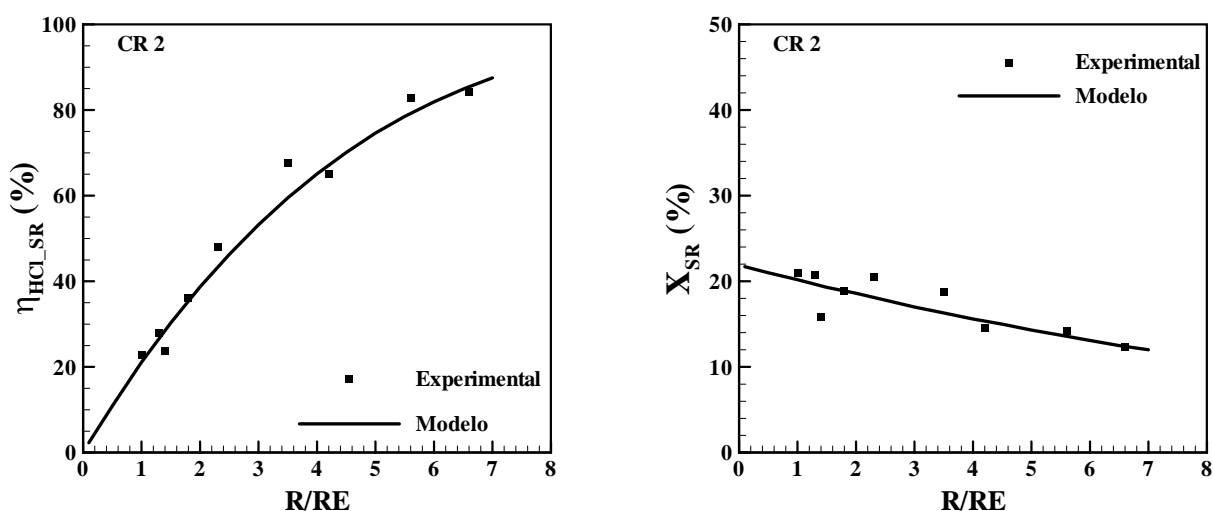


Figura 5.4 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no CR2 para $C_{A_{ent.}} = (1,03 \pm 0,050) \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$

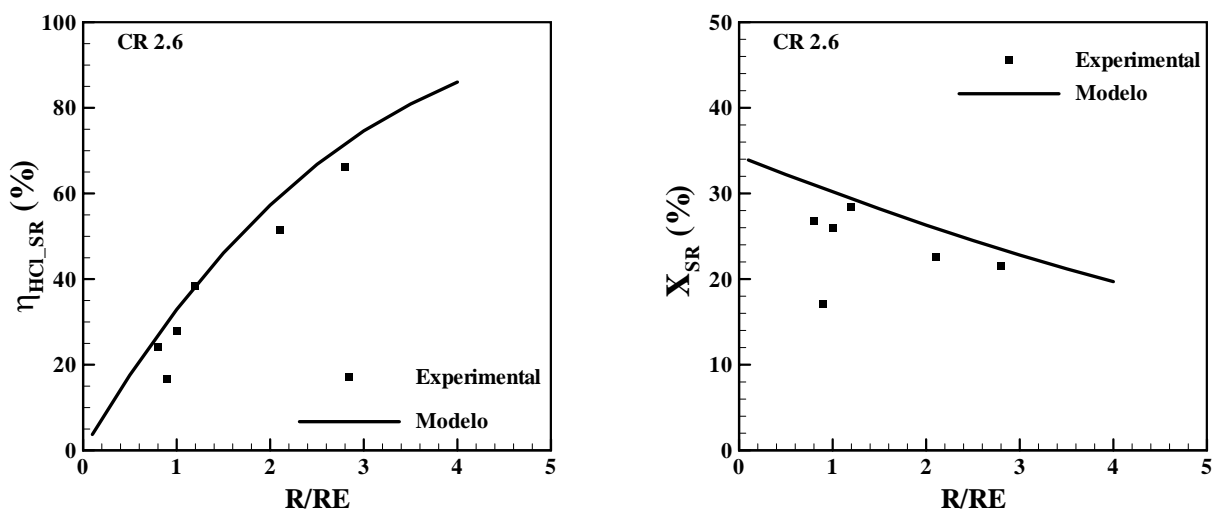


Figura 5.5 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no CR2.6 e $C_{A_{ent.}} = (1,78 \pm 0,050) \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$

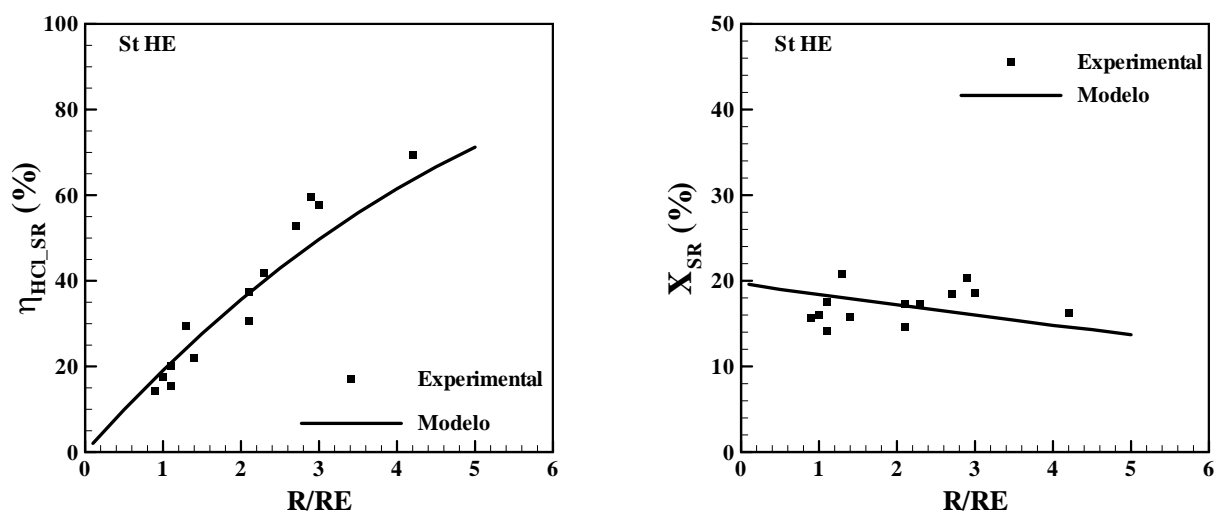


Figura 5.6 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no St HE para $C_{A_{ent.}} = (1,23 \pm 0,037) \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$

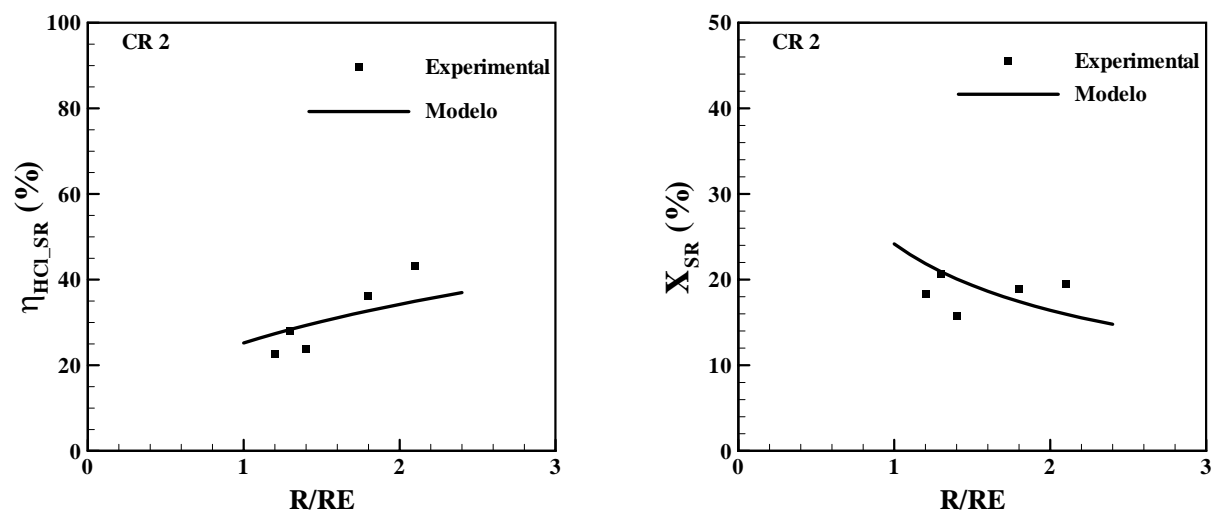


Figura 5.7 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no CR2 para $W_{B_{ent.}} = (2,01 \pm 0,15) \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}$

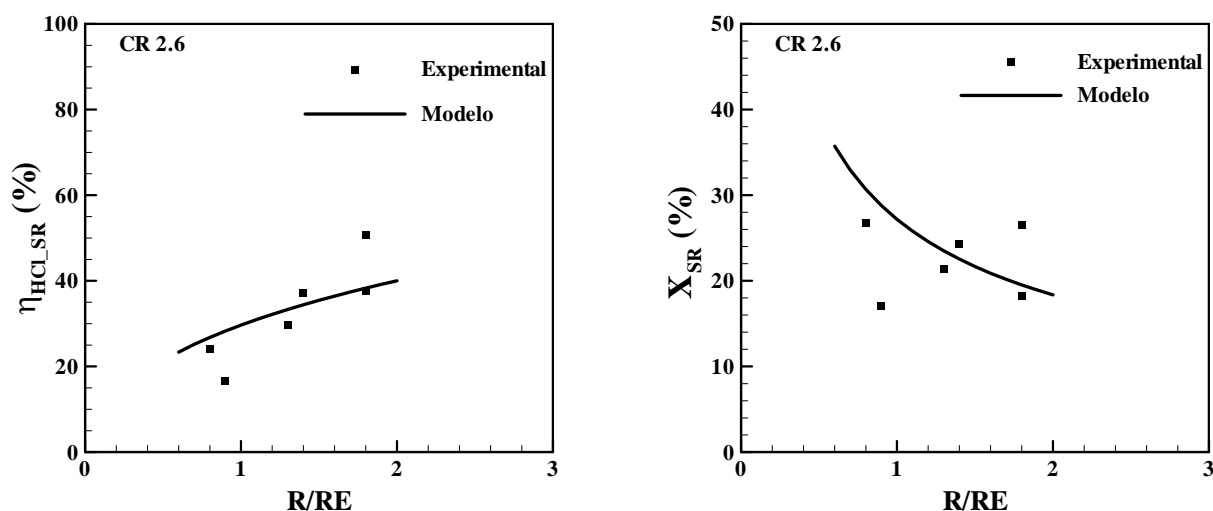


Figura 5.8 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no CR2.6 para $W_{B_{ent.}} = (1,81 \pm 0,20) \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}$

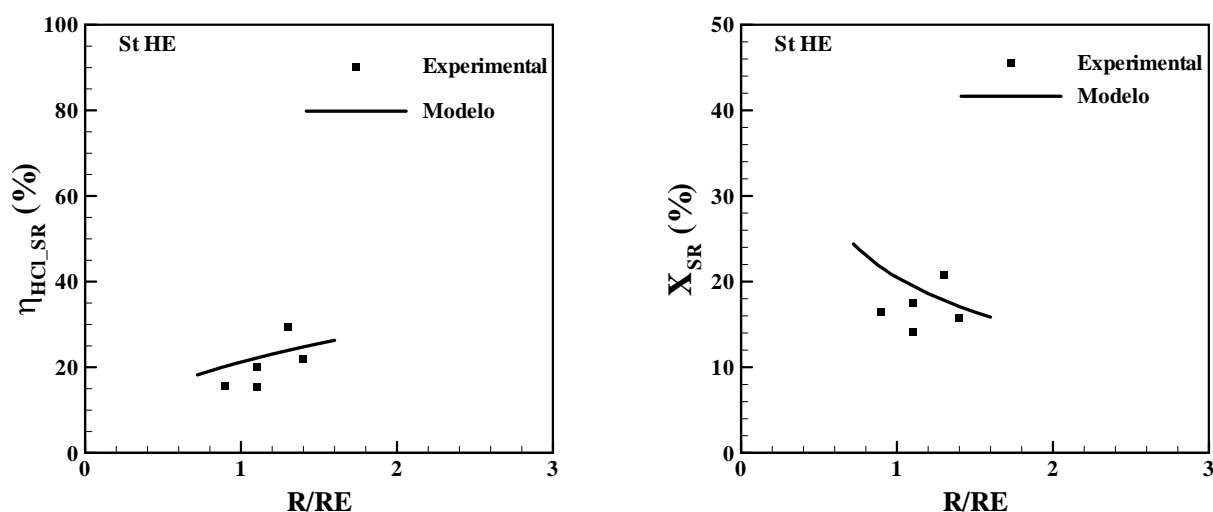


Figura 5.9 – Comparação dos resultados experimentais com os previstos pelo modelo no St HE para $W_{B_{ent.}} = (2,01 \pm 0,31) \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}$

Pela análise dos resultados, ilustrados nas Figuras 5.4 a 5.9, e tendo em consideração a variabilidade dos resultados experimentais, pode-se concluir que o modelo prevê com razoável precisão o comportamento verificado experimentalmente em qualquer um dos sistemas reaccionais. Um comportamento semelhante foi encontrado para outros valores (dentro da gama estudada experimentalmente) das variáveis experimentais aqui apresentadas.

Recorrendo ainda às previsões do modelo procedeu-se a um estudo comparativo, dos três sistemas reaccionais estudados para uma concentração de ácido constante à entrada do sistema reaccional e variando $W_{B_{ent.}}$ (traduzida em R/RE).

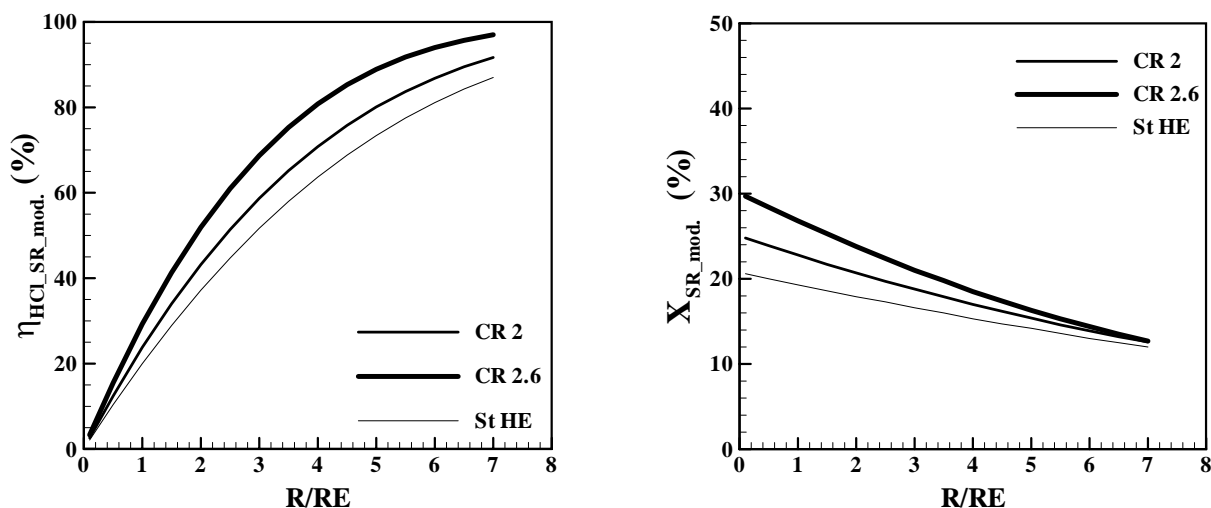


Figura 5.10 – Comparação dos sistemas reaccionais com base nas previsões do modelo para $C_{A_{ent.}} = 1,35 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$

Pela análise da Figura 5.10 fica patente que, tal como já se verificou experimentalmente, que o modelo prevê um comportamento reaccional superior para os ciclones de recirculação (CR 2 e CR 2.6) quando comparados com o ciclone Stairmand HE modificado (St HE). Relativamente aos ciclones de recirculação, verifica-se que o sistema reaccional que incorpora o reactor ciclone de maior dimensão (RS_VHE 2.6) apresenta superioridade reaccional.

5.2.4 Previsões do modelo para diferentes condições operacionais

Posteriormente e recorrendo ainda às previsões do modelo efectuou-se um estudo da influência de algumas das condições operatórias no comportamento, em termos reaccionais, dos ciclones de recirculação. Tendo em consideração a superioridade, em termos reaccionais verificada no CR 2.6 optou-se por seleccionar este sistema.

Assim, foi estudada a influência da variação do tamanho inicial dos grãos do reagente sólido (R_g), e das variáveis operacionais à entrada do sistema reaccional: concentração de HCl ($C_{A_{ent.}}$) e

caudal mássico de reagente sólido ($W_{B_{ent.}}$) no comportamento reaccional do sistema, nomeadamente na eficiência de remoção do HCl e na conversão do reagente sólido.

5.2.4.1 Raio inicial dos grãos do reagente sólido

No estudo da influência do raio inicial dos grãos do reagente sólido (R_g) variou-se este parâmetro entre $1,5 \times 10^{-6}$ m e $1,0 \times 10^{-7}$ m (gama admitida pelo modelo para este parâmetro) e considerou-se para as variáveis operacionais os seguintes valores: $C_{A_{ent.}} = 1,35 \times 10^{-2}$ mol m⁻³; $Q = 2,9 \times 10^{-4}$ m³N s⁻¹ e $W_{B_{ent.}}$ entre $1,75 \times 10^{-8}$ kg s⁻¹ e $1,40 \times 10^{-6}$ kg s⁻¹ (de forma a se ter uma variação de R/RE entre 0,1 e 8). Na Figura 5.11 ilustram-se os resultados previstos pelo modelo para a eficiência de remoção do HCl ($\eta_{HCl_{SR_{mod.}}}$) e para a conversão do reagente sólido ($X_{SR_{mod.}}$) no sistema reaccional (CR 2.6).

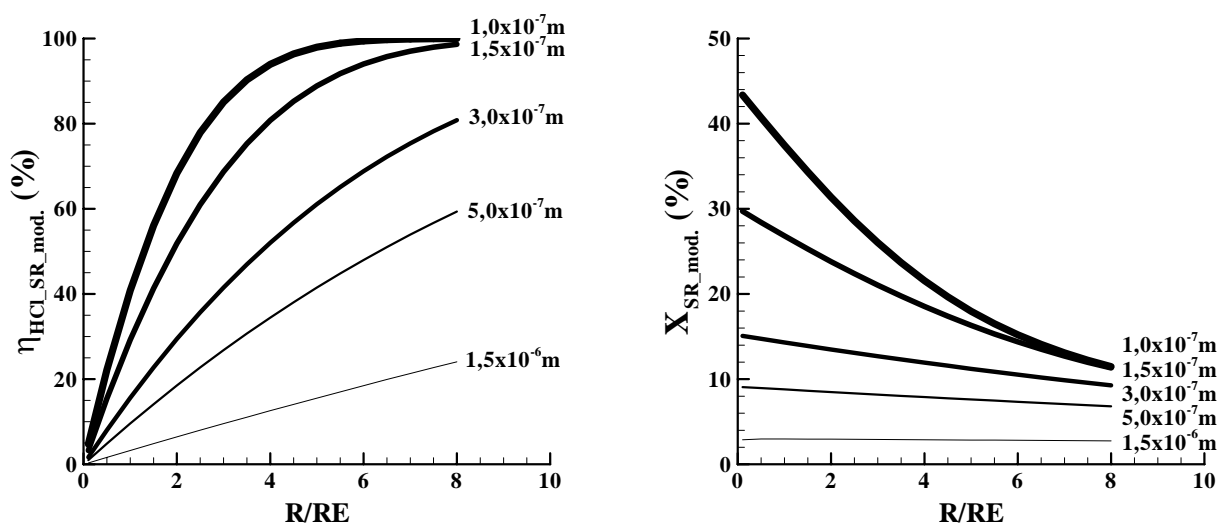


Figura 5.11 – Previsões do modelo para diferentes valores de R_g no CR 2.6

Pela análise dos resultados apresentados na Figura 5.11, verifica-se que o processo reaccional ($\text{Ca(OH)}_2/\text{HCl}$) é favorecido com a diminuição do raio dos grãos. Note-se, que para valores de $R_g = 1,5 \times 10^{-6}$ m (limite superior da gama admitida pelo modelo) a eficiência de remoção

do ácido máxima é de 24% para $R/RE = 8$ e a $X_{SR_mod.} \approx 3\%$ independentemente do valor de R/RE .

5.2.4.2 Concentração de ácido e caudal mássico de reagente sólido, à entrada do sistema reaccional

Considerando a gama admitida pelo modelo para $C_{A_{ent.}}$ (entre $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-3}$ e $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$) e para $W_{B_{ent.}}$ (entre $1,00 \times 10^{-8} \text{ kg s}^{-1}$ e $9,00 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}$) e mantendo $Q = 2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$, procedeu-se ao estudo da influência destas duas variáveis no comportamento reaccional do CR 2.6 para uma variação máxima de R/RE igual a 8. Os resultados obtidos para $\eta_{HCl_SR_mod.}$ e $X_{SR_mod.}$ em função de R/RE encontram-se ilustrados nas Figuras 5.12 e 5.13, respectivamente.

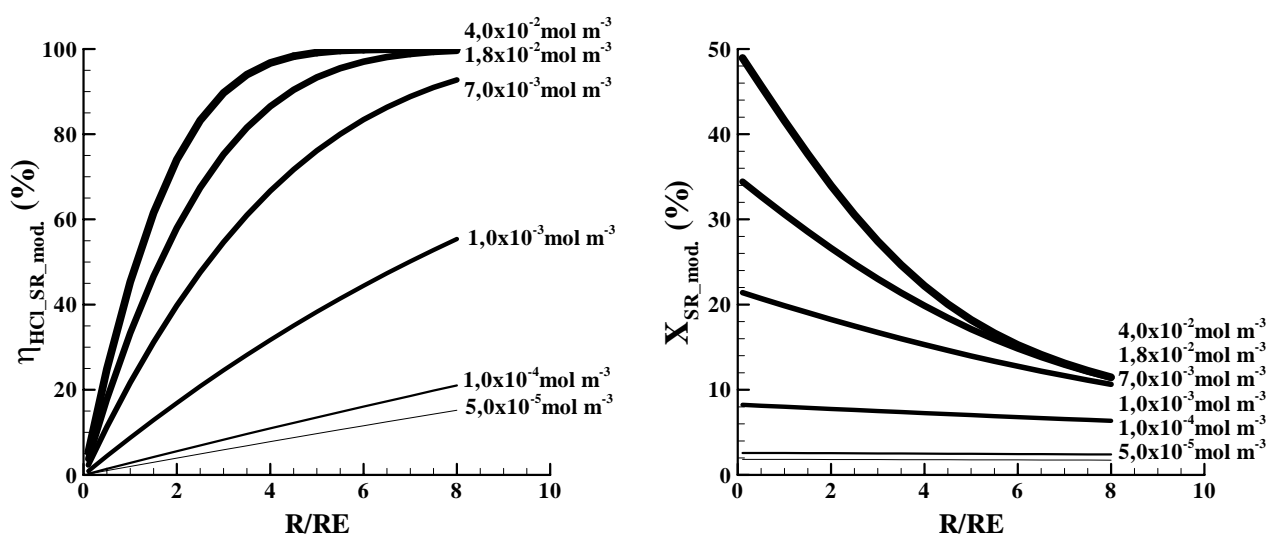


Figura 5.12 – Previsões do modelo para diferentes valores de $C_{A_{ent.}}$ no CR 2.6

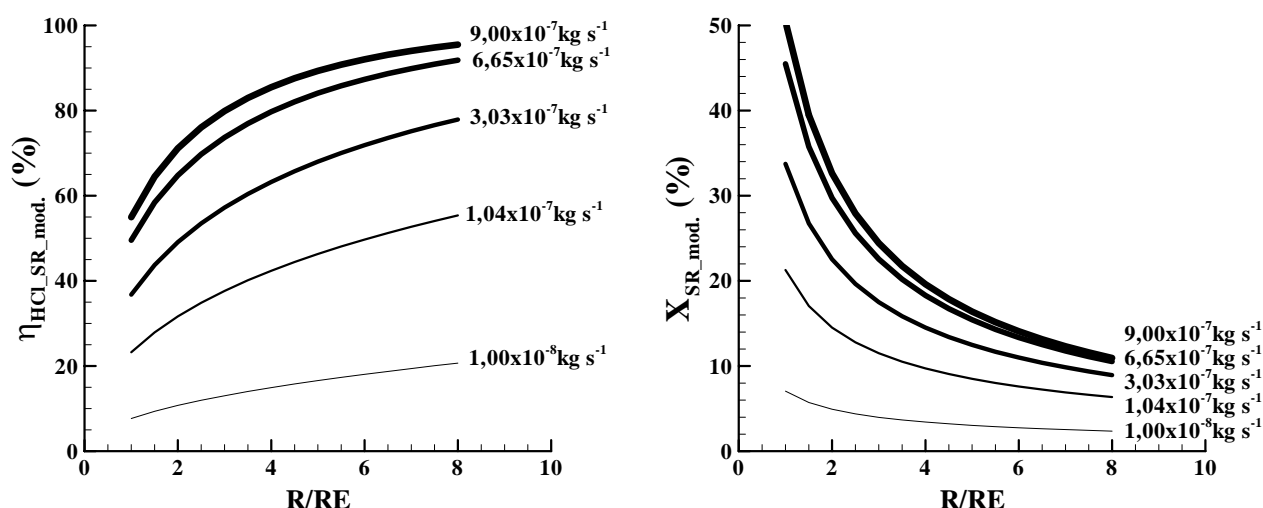


Figura 5.13 – Previsões do modelo para diferentes valores de $W_{B_{ent.}}$ no CR 2.6

Para uma concentração de ácido à entrada do sistema reaccional constante, o modelo prevê um incremento na eficiência de remoção do HCl com o incremento de R/RE (Figura 5.12). Um comportamento idêntico é previsto para um caudal mássico constante de reagente sólido alimentado ao sistema (Figura 5.13). Relativamente à conversão do reagente sólido ($X_{\text{SR_mod.}}$) verifica-se um comportamento oposto ao previsto para a eficiência de remoção do ácido, ou seja, que a conversão do reagente sólido aumenta com a diminuição de R/RE , quer para uma concentração de ácido constante (Figura 5.12), quer para um caudal de reagente sólido constante (Figura 5.13), à entrada do sistema reaccional.

Tal como se verificou experimentalmente, a lavagem a seco de correntes gasosas contendo HCl com partículas sólidas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, é tanto mais eficiente quanto mais alta for a razão R/RE .

6

Conclusões e Trabalho Futuro

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado. Apresenta-se ainda um conjunto de aspectos passíveis de serem explorados em termos de trabalho futuro.

6.1 Conclusões

Os resultados experimentais obtidos, à escala laboratorial, permitem concluir que os ciclones de recirculação, quando aplicados como despoeiradores, apresentam uma elevada eficiência global de captura ($>90\%$) para partículas finas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Nos ensaios de aplicação dos ciclones de recirculação na lavagem a seco de uma corrente gasosa contendo HCl com partículas finas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verificou-se uma dependência significativa dos resultados com as condições experimentais, para a remoção do ácido, tendo-se obtido elevadas eficiências para altas razões entre o caudal de reagente sólido e a concentração de ácido à entrada do sistema reaccional (R/RE).

A conversão do reagente sólido no sistema reaccional, relativamente ao reagente sólido alimentado ao sistema reaccional é, em média, inferior a 25% e praticamente independente da razão R/RE . Estes resultados indicam que provavelmente a reacção é controlada por limitações difusionais na camada de produto sólido formada, apesar dos baixos tempos de contacto entre o gás e as partículas do reagente sólido nos sistemas reaccionais estudados.

A expectativa de que a recirculação parcial do sólido iria incrementar significativamente a conversão do reagente sólido não foi experimentalmente confirmada para as presentes condições experimentais. Tal é devido não só ao facto destes sistemas reaccionais apresentarem elevadas eficiências de captura das partículas de sólido ($\geq 90\%$) como também pelo facto de, nos ciclones de recirculação, a taxa de recirculação do gás utilizada ser baixa (cerca de 14%). À escala laboratorial, a recirculação do gás e, consequentemente, a de sólido é efectuada através de um venturi, logo, a variação do caudal de gás e de sólido recirculado está directamente relacionada com a variação do caudal de gás à entrada do sistema reaccional. Esta situação somente poderá ser ultrapassada em reactores à escala piloto ou industrial em que a recirculação é efectuada por ventiladores podendo atingir facilmente valores de 35% (Salcedo *et al.*, 2004; 2007).

Os resultados obtidos foram comparados com os alcançados num ciclone Stairmand HE modificado, sem recirculação, nas mesmas condições experimentais.

Quando comparados sistemas reaccionais que integram reactores ciclone com o mesmo diâmetro interno da parte cilíndrica (RS_VHE 2 e Stairmand HE modificado), verificou-se que estes sistemas reaccionais apresentam eficiências globais de captura de sólido semelhantes. No entanto, o ciclone Stairmand HE modificado apresenta quedas de pressão muito superiores às dos ciclones de recirculação (cerca de 3 vezes superiores) sendo isto apenas admissível a nível laboratorial. O mesmo comportamento foi constatado relativamente à remoção do ácido (eficiências semelhantes),

nas presentes condições experimentais, entre estes dois sistemas reaccionais. Tal é essencialmente devido ao facto de o tempo médio de contacto do gás com as partículas de reagente sólido no reactor ciclone ser muito semelhante, assim como a eficiência global de captura de sólido nestes dois sistemas reaccionais. Assim, nos ciclones de recirculação o reactor é essencialmente o ciclone (RS_VHE) e não o sistema de recirculação. A baixa conversão do reagente sólido no filtro à saída do sistema reaccional atesta também esta hipótese.

Entre sistemas reaccionais do mesmo tipo (ciclones de recirculação) verificou-se que, como era esperado, o sistema que integra o reactor ciclone com maiores dimensões (RS_VHE 2.6) apresenta um comportamento reaccional superior, principalmente na eficiência de remoção do ácido, embora implique perda de eficiência global na captura de sólido.

Para a modelação do processo de lavagem a seco de gases ácidos nos presentes sistemas reaccionais seleccionou-se o *Modified Grain Model* para descrever o comportamento do processo reaccional e considerou-se escoamento do tipo pistão, o qual foi aproximado por uma cascata de N RPA's em série, para descrever o escoamento das fases sólida e gasosa. O modelo desenvolvido apenas considerou o fenómeno reaccional ao nível dos grãos apresentando então como possíveis resistências a reacção química (k_s) e a difusão na camada de produto sólido formada (dif), e consequentemente, a resistência à difusão do ácido nos poros do reagente sólido (def) foi desprezada, tendo-se posteriormente confirmado a validade desta hipótese.

O modelo incorpora vários parâmetros. Alguns deles, do grupo denominado por parâmetros da reacção (dif e k_s) e do grupo denominado por intrínsecos ao reactor (f_{cap} , N_{rc} , N_{cc}), foram estimados por optimização tendo em consideração os resultados experimentais obtidos nos sistemas reaccionais. Perante os resultados obtidos por optimização, constatou-se que, para os parâmetros da reacção, a resistência associada à reacção química (k_s) era desprezável face à resistência associada à difusão efectiva do gás na camada de produto sólido formada (dif), tendo por base os valores obtidos para τ_{k_s} ($\approx 1,5 \times 10^{-12}$ s) e para τ_{dif} ($\approx 4,5 \times 10^{-7}$ s) quando $k_s = 10^5 \text{ m s}^{-1}$ e $dif \approx 5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Os valores obtidos para estes dois parâmetros, normalmente referenciados como parâmetros cinéticos, estão dentro da gama de valores encontrada na literatura para o processo reaccional em estudo. Relativamente aos parâmetros intrínsecos ao reactor, e que foram obtidos por optimização, obteve-se $N_{cc} = 1$, e que para $N_{rc} > 50$ o valor obtido para f_{cap} e dif eram independentes de N_{rc} . Assim, e tendo-se seleccionado $N_{rc} = 100$, os valores para os parâmetros do

modelo obtidos por optimização, foram os seguintes: $dif = 5,04 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $f_{cap_CR\ 2} = 0,46$; $f_{cap_CR\ 2.6} = 0,77$; $f_{cap_St\ HE} = 0,83$.

Verificou-se uma boa concordância entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo desenvolvido, considerando que a resistência controlante é a difusão na camada de produto sólido formada.

Recorrendo ainda às previsões do modelo efectuou-se um estudo da influência de algumas das condições operacionais (tamanho inicial dos grãos do reagente sólido, concentração de HCl e caudal mássico de reagente sólido, à entrada do sistema reaccional) no comportamento, em termos reaccionais (eficiência de remoção do ácido e conversão do reagente sólido), tendo-se seleccionado para o efeito o sistema reaccional CR 2.6. Verificou-se que o processo de lavagem a seco de emissões gasosas contendo HCl com partículas sólidas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, é tanto mais eficiente (quer em termos de remoção do ácido quer na conversão do reagente sólido) quanto menor for o tamanho inicial dos grãos do reagente sólido. Relativamente à concentração de ácido e ao caudal de reagente sólido, traduzidos pela razão R/RE , verificou-se que o aumento de R/RE incrementa a eficiência de remoção do ácido e diminui a conversão do reagente sólido.

Como conclusão principal deste trabalho, demonstrou-se à escala laboratorial, que os ciclones de recirculação são um equipamento eficiente na lavagem a seco e despoeiramento, em simultâneo, de emissões gasosas contendo HCl. A confirmarem-se estes resultados à escala industrial, os ciclones de recirculação podem substituir com vantagem o equipamento tradicionalmente utilizado na lavagem de gases ácidos, dado ser um equipamento económico, pouco espaçoso e potencialmente eficiente.

6.2 Trabalho Futuro

Como trabalho futuro é importante testar se os ciclones de recirculação, quando aplicados como sistema reaccional na remoção de outros constituintes de emissões gasosas e/ou utilizando outros reagentes sólidos, mantém ou até mesmo incrementam o comportamento verificado no presente estudo. Outro estudo a valorizar englobará a execução de ensaios de remoção de HCl em ciclones de recirculação de dimensões superiores às usadas, aos quais estarão associados tempos de residência do gás superiores e menores eficiências de captura de sólido e, consequentemente, tempos de contacto do gás e das partículas de reagente sólido superiores, que poderão contribuir

para um incremento da conversão do reagente sólido e, conseqüentemente, diminuir o consumo de reagente fresco.

Relativamente à modelação dos sistemas reaccionais, uma mais valia seria a integração da distribuição granulométrica das partículas do reagente sólido, a consideração do fenómeno reaccional não só ao nível dos grãos como também ao nível das partículas do reagente sólido (passando a considerar a resistência associada à difusão do gás nos poros das partículas), assim como considerar a variação do coeficiente de difusão efectiva do gás na camada de produto sólido formada (*dif*) com o decorrer da reacção, permitindo desta forma que o modelo desenvolvido seja aplicado em processos reaccionais onde se verifique elevada conversão do reagente sólido.

Referências

- Abdel-Latif, M. A.-J., *Cyclone Reduction of Taconite*, PhD dissertation, University of Idaho, Canada, **1991**.
- Abrahamson, J.; Jones, R.; Lau, A.; Reveley, S., *Influence of Entry Duct Bends on the Performance of Return-flow Cyclone Dust Collectors*, Powder Tech., 123, 126, **2002**.
- Akosman, C.; Walters, J. K.; *Removal of Hydrogen Chloride from Flue Gases with calcined Limestone Particles in a Fixed Bed Reactor*, Fresenius Env. Bulletin, 12, 1530, **2003**.
- Alexander, R.M., *Fundamentals of Cyclone Design and Operation*, Proc. Austral. Inst. Min. Met., 152, 203, **1949**.
- Allal, K.M.; Dolignier, J.C.; Martin, G., *Reaction Mechanism of Calcium Hydroxide with Gaseous Hydrogen Chloride*, Revue de L'Institut Français Du Petrole, 53, 871, **1998**.
- Avci, A.; Karagoz, I., *A Mathematical Model for the Determination of a Cyclone Performance*, Int. Comm. Heat Mass Transfer, 27, 263, **2000**.
- Avci, A.; Karagoz, I., *Effects of Flow and Geometrical Parameters on the Collection Efficiency in Cyclone Separators*, Aerosol Science 34, 937, **2003**.
- Barea, A. G.; Ollero, P., *An Approximate Method for Solving Gas-solid Non-catalytic Reactions*, Chem. Eng. Sci., 61, 3725, **2006**.
- Barnhart, J. S.; Thomas, J. F.; Laurendeau, N. M., *Pulverized Coal Combustion and Gasification in a Cyclone Reactor. 1. Experiment*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21, 671, **1982**.
- Barnhart, J. S.; Laurendeau, N. M., *Pulverized Coal Combustion and Gasification in a Cyclone Reactor. 2. Model and Comparison with Experiment*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21, 681, **1982**.
- Barth, W., *Design and Layout of the Cyclone Separator on the Basis of New Investigations*, Brenstoff-Warme-Kraft, 8, 1, **1956**.
- Bausach, M.; Krammer, G.; Cunill, F., *Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with HCl in the Presence of Water Vapour at Low Temperatures*, Thermochim. Acta, 421, 217, **2004**.
- Beenackers, A. A. C. M.; Swaaij, W. P. M. V., *Selectivity of Benzene Sulphonation in Three Gas-liquid reactors with Different Mass Transfer Characteristics II: Mass Transfer and Selectivity in a cyclone Reactor and in a Tub Reactor*, Chem. Eng. J., 15, 39, **1978**.
- Bhaskar, T; Matsui, T; Nitta, K; Uddin, M.A.; Muto, A.K; Sakata, Y., *Laboratory Evaluation of Calcium-, Iron-, and Potassium-Based Carbon Composite Sorbents for Capture of Hydrogen Chloride Gas*, Energy & Fuels, 16(6), p. 1533, **2002**.
- Bhattacharya, A.; Purohit, P., *Predicting Reaction Rates for Non-catalytic Fluid-solid Reactions in Presence of Structural Changes in the Solid Phase*, Chem. Eng. J., 102, 141, **2004**.
- Bie, R.; Li, S.; Yang, L., *Reaction Mechanism of CaO with HCl in Incineration of Wastewater in Fluidized Bed*, Chem. Eng. Sci., 60, 609, **2005**.
- Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, N.Y., 2nd Ed., **2002**.
- Bodéan, F.; Deniard, Ph., *Characterization of Flue Gas Cleaning Residues from European Solid Waste Incinerators: Assessment of Various Ca-based Sorbent Processes*, Chemosphere, 51, 335, **2003**.
- Botz, D.W.; Hunnekes, E.; Hartbrich, A., *Scale-up and Application of a Cyclone Reactor for Fermentation Processes*, Bioprocess Eng., 18, 433, **1998**.

- Brunazzi, E.; Paglianti, A.; Talamelli, A., *Simplified Design of Axial-flow Cyclone Mist Eliminators*, AIChE J., 49, 41, **2003**.
- Cain, P.M., *Removal of Hydrogen Chloride from Flue Gas by Dry Sorbents Prepared from the Hydrothermal Reaction of Silica and Calcium Hydroxide*, PhD dissertation, University of Tennessee, USA, **1993**.
- Cândido, M.G., *Ciclones de recirculação para Captura de Poeiras Finas*, dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, **2000**.
- Cheng, J.; Zhou, J.; Liu, J.; Zhou, Z.; Huang, Z.; Cao, X.; Zhao, X.; Cen K., *Sulfur Removal at High Temperature During Coal Combustion in Furnaces: a Review*, Prog. Energy and Comb. Sci., 29, 381, **2003**.
- Chiang, B.C.; Wey, M.Y.; Yeh, C.L., *Control of Acid Gases using a Fluidized Bed Absorber*, J. Hazard. Mater., B101, 259, **2003**.
- Chin, R.; Yan, R.; Liang, D.T.; Tay, J.H., *Hydrated Lime Reaction with HCl under Simulated Flue Gas Conditions*, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 3742, **2005a**.
- Chin, T., Yan, R.; Liang, D.T. *Study of the Reaction of Lime with HCl under Simulated Flue Gas Conditions Using X-ray Diffraction Characterization and Thermodynamic Prediction*, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 8730, **2005b**.
- Chisholm, P.N.; Rochelle, G.T., *Dry Absorption of HCl and SO₂ with Hydrated Lime from Humidified Flue Gas*, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 4068, **1999**.
- Chisholm, P.N.; Rochelle, G.T., *Absorption of HCl and SO₂ from Humidified Flue Gas with Calcium Silicate Solids*, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 1048, **2000**.
- Clesceri, S.L.; Greenberg, A.E.; Eaton, A.D., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed., American Public Health Association, Washington DC, **1998**.
- Clift, R.; Ghadiri, M.; Hoffman, A.C., *A Critique of Two Models for cyclone Performance*, AIChE J., 37, 285, **1991**.
- Colls, J., *Air Pollution*, Spon Press, 2nd Ed, London and N.Y., **2002**.
- Dam-Johansen, K.; Hansen, P.F.B.; Ostergaard, K., *High-temperature Reaction Between Sulphur Dioxide and Limestone-III. A Grain-Micrograin Model and Its Verification*, Chem. Eng. Sci., 46, 847, **1991**.
- Danckwerts, P.V., *Continuous Flow Systems: Distribution of Residence Times*, Chem. Eng. Sci., 2, **1953**.
- Daoudi, M.; Walters, J.K., *A Thermogravimetric Study of the Reaction of Hydrogen Chloride Gas with Calcined Limestone: Determination of Kinetic Parameters*, Chem. Eng. J., 47, 1, **1991a**.
- Daoudi, M.; Walters, J.K., *The Reaction of HCl Gas with Calcined Commercial Limestone Particles: The Effect of Particle Size*, Chem. Eng. J., 47, 11, **1991b**.
- Dias, A.; Fernandes, R., *Reciclagem Parcial em Ciclones*, Trabalho realizado no âmbito da disciplina de projecto de investigação, Relatório Interno, DEQ-FEUP, **1997**.
- Dietz, P.W., *Collection Efficiency of Cyclone Separators*, AIChE J., 27, 888, **1981**.
- Dirgo, J.; Leith, D., *Cyclone Collection Efficiency: Comparison of Experimental Results with Theoretical Predictions*, Aer. Sci. Tech., 4, 401, **1985**.
- Dorf, R.C., *The Engineering Handbook*, 2nd Ed., CRC Press, **2005**.
- Dou, B.; Gao, J.; Sha, X., *A Study on the Reaction Kinetics of HCl Removal from High-temperature Coal Gas*, Fuel Processing Tech. 72, 23, **2001**.

- Dou, B.; Zhang, M.; Gao, J.; Shen, W.; Sha, X., *High-Temperature Removal of NH₃, Organic Sulfur, HCl, and Tar Component from Coal-Derived Gas*, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 4195, **2002**.
- Dou, B.L.; Gao, J.S.; Baek, S.W.; Sha, X.H., *High-temperature HCl Removal with Sorbents in a Fixed-bed Reactor*, Energy & Fuels, 17, 874, **2003**.
- Duo, W.; Kirkby, N.F.; Seville, J.P.K.; Clift, R., *Formation of Product Layers in Solid-Gas Reactions for Removal of Acid Gases*, Chem. Eng. Sci., 49, 4429, **1994**.
- Duo, W.; Kirkby, N.F.; Seville, J.P.K.; Clift, R., *Alteration with Reaction Progress of the Rate Limiting Step for Solid-Gas Reactions of Ca-Compounds with HCl*, Chem. Eng. Sci., 50, 2017, **1995**.
- Duo, W.; Kirkby, N.F.; Seville, J.P.K.; Kiel, J.H.A.; Bos, A.; Denuil, H., *Kinetics of HCl Reactions with Calcium and Sodium Sorbents For IGCC Fuel Gas Cleaning*, Chem. Eng. Sci., 51, 2541, **1996**.
- Duo, W.; Seville, J. P.K., Kirkby, N.F.; Clift, R., *Prediction of Dry Scrubbing Process Performance*, in Gas Cleaning at High Temperatures, R. Clift e J.P.K. Seville (Ed.), Blackie, Glasgow, 644, **1993**.
- Ecke, H.; Menad, N.; Lagerkvist, A., *Treatment-oriented Characterization of Dry Scrubber Residue from Municipal Solid Waste Incineration*, J Mater Cycles Waste Manag, 4, 117, **2002**.
- Fassani, F.L.; Goldstein Jr, L., *A Study of the Effect of High Inlet Solids Loading on a Cyclone Separator Pressure Drop and Collection Efficiency*, Powder Tech., 107, 60, **2000**.
- Ferreira, A., *Caracterização Fenomenológica dos Processos de Transferência de Impurezas para os Cristais*, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, **2008**.
- Fonseca, A.M.; Orfão, J.J.; Salcedo, R.L., *Kinetic Modeling of the Reaction of HCl and Solid Lime at Low Temperature*, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 4570, **1998**.
- Fonseca, A.M., *Purificação de Emissões Gasosas Contendo Ácido Clorídrico por Remoção a Seco num Reactor Ciclone*, dissertação de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, **1999**.
- Fonseca, A.M.; Orfão, J.J.; Salcedo, R.L., *Dry Scrubbing of Gaseous HCl with Solid Lime in a Cyclone Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 304, **2001**.
- Fonseca, A.M.; Orfão, J.J.; Salcedo, R.L., *A New Approach to the Kinetic Modeling of the Reaction of Gaseous HCl with Solid Lime at Low Temperatures*, Chem. Eng. Sci., 58, 3499, **2003**.
- Forestier, L.; Libourel, G., *Characterization of Flue Gas Residues from Municipal Solid Waste Combustors*, Env. Sci. Tech., 32, 2250, **1998**.
- Froment, G.F.; Bischoff, K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, N.Y., **1990**.
- Fujita, S.; Suzuki, K.; Ohkawa, M.; Shibasaki, Y.; Mori, T., *Reaction of Hydrogrossular with Hydrogen Chloride Gas at High Temperature*, Chem. Mater., 13, 2523, **2001**.
- Fujita, S.; Suzuki, K.; Shibasaki, Y.; Mori, T., *Synthesis of Hydrogarnet from Molten Slag and its Hydrogen Chloride Fixation Performance at High Temperature*, J. Mater Cycles Waste Management, 4, 70, **2002**.
- Fujita, S.; Suzuki, K.; Shibasaki, Y.; Mori, T., *A New Technique to Remove Hydrogen Chloride Gas at High Temperature Using Hydrogrossular*, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1023, **2003**.
- Garea, A.; Herrera, J.L.; Marques, J.A.; Irabien, A., *Kinetics of Dry Flue Gas Desulfurization at Low Temperatures using Ca(OH)₂: Competitive Reactions of Sulfation and Carbonation*, Chem. Eng. Sci., 56, 1387, **2001**.
- Garea, A.; Marques, J.A.; Irabien, A., *Modelling of in-duct Desulfurization Reactors*, Chem. Eng. J., 107, 119, **2005a**.
- Garea, A.; Marques, J.A.; Irabien, A., *Mechanistical and non-linear Modelling approaches to in-duct Desulfurization*, Chem. Proc. J., 44, 709, **2005b**.

- Gavaskar, V.S.; Abbasian, J., *Dry Regenerable Metal Oxide Sorbents for SO₂ Removal from Flue Gases: 2. Modeling of the Sulfation Reaction Involving Copper Oxide Sorbents*, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 1161, **2007**.
- Georgakis, C.; Chang, C.W.; Szekely, J., *A Changing Grain Size Model for Gas-solid Reactions*, Chem. Eng. Sci., 34, 1072, **1979**.
- Ghassemi, A., *Hanbook of Pollution Control and Waste Minimization*, Marcel Dekker Inc., N.Y., **2002**.
- Gil, A.; Romeo, L.M.; Cortés, C., *Cold Flow Model of a PFBC Cyclone*, Powder Tech., 117, 207, **2001**.
- Gil, A.; Cortés, C.; Romeo, L.M.; Velilla, J., *Gas-particle Flow Inside Cyclone Diplegs with Pneumatic Extratction*, Powder Tech., 128, 78, **2002**.
- Gonçalves, M.S., *Métodos Instrumentais de Análise de Soluções*, 3ªEd., Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, **1996**.
- Goodfellow, H.; Tahti, E., *Industrial Ventilation Design Guidebook*, Academic Press, U.K., **2001**.
- Golesworthy, T., *A Review of Industrial Flue Gas Cleaning (3)*, Filt. Sep., 36, 16, **1999**.
- Gullett, B.K.; Jozewicz, W.; Stefanski, L.A., *Reaction Kinetics of Ca-based Sorbents with HCl*, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 2437, **1992**.
- Gupta, P.; Saha, R.K., *Analysis of Gas-solid Noncatalytic Reactions in Porous Particles: finite Volume Method*, Int. J. Chem. Kinetics, 36, 1, **2004**.
- Gutierrez, F.J.; Ollero, P.; Cabanillas, A.; Otero, J., *A Technical Pilot Plant Assessment of Flue Gas Desulfurisation in a Circulating Fluidised Bed*, Adv. Env. Res., 7, 73, **2002**.
- Hamier, J., *High Temperature Methods for Decomposition of Solid Samples*, PhD dissertation, University of McGill, Canada, **1998**.
- Heap, B.M., *The Continuing Evolution and Development of the Dry Scrubbing Process for the Treatment of Incinerator Flue Gases*, Filtr. Sep., 33, 375, **1996**.
- Heesink, A.B.M.; Prins, W.; Van Swaaij, W. P. M., *A Grain Size Distribution Model for Non-catalytic Gas-solid Reactions*, Chem.Eng. J., 53, 25, **1993**.
- Heesink, A.B.M.; Brilman, D.W.F.; Van Swaaij, W. P. M., *Model for the Sulfidation of Calcined Limestone and Its Use in Reactor Models*, AIChE J., 44, 1657, **1998**.
- Hill, F.F.; Zank, J., *Flue Gas Desulfurization by Spray Dry Absorption*, Chem. Eng. Proc., 39, 45, **2000**.
- Himmeblau, D.M., *Process Analysis by Statistical Methods*, John Wiley & Sons, **1970**.
- Hoffmann, A.C.; Jonge, R.; Arends, H.; Hanrats, C., *Evidence of the "Natural Vortex Length" and its Effect on the Separation Efficiency of Gas Cyclones*, Filt. Sep., 32, 799, **1995**.
- Hoffmann, A. C.; Groot, M.; Peng, W.; Dries, H. W. A.; Kater, J., *Advantages and Risks in Increasing Cyclone Separator Length*, AIChE J., 47, 2452, **2001**.
- Hoffmann, A.C.; Stein, L.E., *Gas Cyclones and Swirl Tubes: Principles Design and Operation*, 2nd Ed., Springer, **2008**.
- Holman, J.P., *Experimental Methods for Engineers*, 3rd Ed., McGraw-Hill, **1978**.
- Homma, S.; Ogata, S.; Koga, J.; Matsumoto, S., *Gas-solid Reaction Model for a Shrinking Spherical Particle with Unreacted Shrinking Core*, Chem. Eng. Sci., 60, 4971, **2005**.

- Hu, G.; Dam-Johansen, K.; Wedel, S.; Hansen, J. P., *Review of the Direct Sulfation Reaction of Limestone*, Prog. Energy and Comb. Sci., 32, 386, **2006**.
- Hugi, E.; Reh, L., *Focus on Solids Strand Formation Improves Separation Performance of Highly Loaded Circulating Fluidized Bed Recycle Cyclones*, Chem. Eng. Proc., 39, 263, **2000**.
- Ingham, D.B.; Ma, L., *Predicting the Performance of Air Cyclones*, Int. J. Energy Res., 26, 633, **2002**.
- Jamshidi, E.; Ale Ebrahim, H., *An Incremental Analytical Solution for Gas-solid Reactions, Application of the Grain Model*, Chem. Eng. Sci., 51, 4253, **1996a**.
- Jamshidi, E.; Ale Ebrahim, H.; Rostam-Abadi, M.; Abbasian, J., *Reactions of Calcium Based Sorbents with Acid Gases: A New Solution Technique for Grain Model with Product Layer Diffusion*, AIChE Annual Meeting, Chicago. **1996b**.
- Jamshidi, E.; Ale Ebrahim, H., *A New Solution Technique for Gas-solid Reactions with Structural Changes*, Chem. Eng. Sci., 54, 859, **1999**.
- Jo, Y.; Tien, C.; Ray, M.B., *Development of a Post Cyclone to Improve the Efficiency of Reverse Flow Cyclones*, Powder Tech., 113, 97, **2000**.
- Jozewicz, W.; Chang J.C.S.; Sedman, C.B., *Bench-Scale Evaluation of Calcium Sorbents for Acids Gas Emission Control*, Env. Prog., 9, 137, **1990**.
- Jozewicz, W.; Gullett, B.K., *Reaction Mechanisms of Dry Ca-Based Sorbents with Gaseous HCl*, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 607, **1995**.
- Kamilakis, E.G., *Cultivating Filamentous Microorganisms in a Cyclone Bioreactor: Hydrodynamics, Mass Transfer and Morphological Effects*, Master dissertation, University of Toronto, Canada, **1990**.
- Khoshandam, R.B.; Kumar, R.V.; Jamshidi, E., *Simulation of Non-catalytic Gas-solid Reactions: Application of Grain Model for the Reduction of Cobalt Oxide with Methane*, Mineral Proc. Extractive Metallurgy, 114, C10, **2005**.
- Kiil, S.; Nygard, H.; Johnsson, J.E., *Simulation Studies of the Influence of HCl Absorption on the Performance of a Flue Gas Desulfurisation Pilot Plant*, Chem. Eng. Sci., 57, 347, **2002**.
- Kim, C.H.; Lee, J.W., *A New collection Efficiency Model for Small Cyclones Considering the Boundary-layer Effect*, Aer. Sci., 33, 721, **2001**.
- Kim, H.T.; Zhu, Y.; Hinds, W.C.; Lee, K.W., *Experimental Study of Small Virtual Cyclones as Particle Concentrators*, Aer. Sci., 32, 251, **2002**.
- Koch, M.; Zhang, X.; Deng, J.; Kavouras, A.; Krammer, G.; Xum, J.; Ge, L., *Reaction Mechanism of a Single Calcium Hydroxide Particle with Humidified HCl*, Chem. Eng. Sci., 60, 5819, **2005**.
- Lapple, C.E., *Processes Use Many Collection Types*, Chem. Eng., 58, 144, **1951**.
- Lawrence, A.D.; Bu, J., *The Reactions Between Ca-Based Solids and Gases Representative of those Found in a Fluidized-Bed Incinerator*, Chem. Eng. Sci., 55, 6129, **2000**.
- Lédé, J.; Verzaro, F.; Antoine, B.; Villiermaux, J., *Flash Pyrolysis of Wood in a Cyclone Reactor*, Chem. Eng. Proc., 20, 309, **1986**.
- Lédé, J.; Li, H.Z.; Soullignac, F.; Villiermaux, J., *Measurement of Solid Particle Residence Time in a Cyclone Reactor: A Comparison of Four Methods*, Chem. Eng. Proc., 22, 215, **1987**.
- Lédé, J.; Li, H.Z.; Villiermaux, J., *Le Cyclone Réacteur Partie I: Mesure Directe de la Distribution des Temps de Séjour de la Phase Gazeuse – Lois d'Extrapolation*, Chem.Eng. J., 42, 37, **1989a**.
- Lédé, J.; Li, H.Z.; Villiermaux, J., *Le Cyclone Réacteur Partie II: Mesure Directe de la Distribution des Temps de*

Séjour de la Phase Solide – Lois d'Extrapolation, Chem.Eng. J., 42, 103, **1989b**.

Lédé, J.; Li, H.Z.; Soullignac, F.; Villiermaux, J., *Le Cyclone Réacteur Partie III: Mesure de l'Efficacité des Transfers de Chaleur et Matière entre les Parois et un Gaz Circulant Seul*, Chem. Eng. J., 45, 9, **1990**.

Lédé, J.; Li, H.Z.; Soullignac, F.; Villiermaux, J., *Le Cyclone Réacteur Partie IV: Mesure de l'Efficacité des Transfers de Chaleur entre les Parois et les Phases Gazeuse et Solide*, Chem. Eng. J., 48, 83, **1992a**.

Lédé, J.; Li, H.Z.; Villiermaux, J., *Le Cyclone: Un Réacteur Chimique. Application à la Réaction de Décarbonatation de NaHCO_3* , Can. J. Chem. Eng., 70, 1132, **1992b**.

Lédé, J.; Li, H.Z.; Mercadier, J.; Villiermaux, J., *Le Cyclone, un Réacteur de Sublimation: Application à la Sublimation de l'acide Isocyanurique*, Chem. Eng. J., 62, 13, **1996**.

Lédé, J., *The Cyclone: A Multifunctional Reactor for the Fast Pyrolysis of Biomass*, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 893, **2000**.

Lédé, J.; Mercadier, J., *Simulation of the Thermal Cracking of Biomass Derived Vapours, by the Model Reaction of Decomposition of Isocyanuric Acid*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 67, 295, **2003**.

Lédé, J.; Broust, F.; Ndiaye, F.T.; Ferrer, M., *Properties of Bio-oils Produced by Biomass Fast Pyrolysis in a Cyclone Reactor*, Fuel, 86, 1800, **2007**.

Leith, D.; Licht, W., *The Collection Efficiency of Cyclone Type Particle Collectors – A New Theoretical Approach*, AIChE Symp. Ser., 126, 196, **1972**.

Lemos, F.; Lopes, J. M.; Ribeiro, F.R., *Reactores Químicos*, IST Press, **2002**.

Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, N.Y., **1999**.

Li, E.; Wang, Y., *A New Theory of Cyclone Separators*, AIChE J., 35, 666, **1989**.

Li, H.Z., *Le Cyclone Réacteur*, PhD dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, **1988**.

Li, M.; Shaw, H.; Yang, C., *Reaction Kinetics of Hydrogen Chloride with Calcium Oxide by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 1898, **2000**.

Li, S.; Bie, R., *Modeling the Reaction of Gaseous HCl with CaO in Fluidized Bed*, Chem. Eng. Sci., 61, 5468, **2006**.

Li, Y.; Wu, Y.; Gao, J., *Study on a New Type of HCl-Removal Agent for High-Temperature Cleaning of Coal Gas*, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 1807, **2004**.

Licht, W., *Air Pollution Control Engineering: Basic Calculations for Particulate Collection*, Marcel Dekker Inc., **1980**.

Lie, S.; Bie, R., *Modeling the Reaction of Gaseous HCl with CaO in Fluidized Bed*, Chem. Eng. Sci., 61, 5468, **2006**.

Lin, L. C.; Hanson, F. V.; Oblad, A. G.; Westhoff, J. D., *The Pyrolysis of Bitumen-impregnated Sandstone in Short Contact Time Reactors, I. Cyclone Reactor*, Fuel Proc. Tech., 16, 173, **1987**.

Liu, D. H. F.; Lipták, B. G., *Environmental Engineers' Handbook*, 2nd Ed., CRC Press, **1999**.

Liu, Z.S.; Wey, M.Y.; Lin, C.L., *Simultaneous Control of Acid Gases and PAHs Using a Spray Dryer Combined with a Fabric Filter Using Different Additives*, J. Hazard. Mater. B91,129, **2002a**.

Liu, Z.S.; Wey, M.Y.; Lin, C.L., *Reaction Characteristics of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HCl and SO_2 at Low Temperature in a Spray Dryer Integrated with a Fabric Filter*, J. Hazard. Mater., B95, 291, **2002b**.

Liu, Z.S., *Advanced Experimental Analysis of the Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with HCl and SO_2 During the Spray Dry*

Scrubbing Process, Fuel, 84, 5, **2005**.

Luidold, S.; Antrekowitsh, H.; Ressel, R., *Production of Niobium Powder by Magnesiothermic Reduction of Niobium Oxides in a Cyclone Reactor*, Int. J. Refractory Metals & Hard Mater., 25, 423, **2007**.

Ma, L.; Ingham, D.b.; Wen, X., *Numerical Modelling of the Fluid and Particle Penetration Through Small Sampling Cyclones*, J. Aerosol Sci., 31, 1097, **2000a**.

Ma, X.; Kaneko, T.; Tashimo, T.; Yoshida, T.; Kato, K., *Use of Limestone for SO₂ Removal from Flue Gas in the Semidry FGD Process with a Powder-Particle Spouted Bed*, Chem. Eng. Sci., 55, 4643, **2000b**.

Ma, X.X.; Kaneko, T.; Xu, G.; Kato, K., *Influence of Gas Components on Removal of SO₂ from Flue Gas in the Semidry FGD Process with a Powder-Particle Spouted Bed*, Fuel., 80, 673, **2001**.

Mao, D.; Edwards, J.R.; Kuznetsov, A. V.; Srivastava, R. K., *Three-dimensional Numerical Simulation of a Circulating Fluidized Bed Reactor for Multi-pollutant Control*, Chem. Eng. Sci., 59, 4279, **2004**.

Marino, F., *Biodegradation of Paraffin Wax*, Master dissertation, McHill University, Canada, **1998**.

Maroulis, Z.B.; Kremalis, C., *Development of an Effective Cyclone Simulator under Excel*, Filt. Sep., 32, **1995**.

Matsukata, M.; Takeda, K.; Miyatani, T.; Ueyama, K., *Simultaneous Chlorination and Sulphation of Calcined Limestone*, Chem. Eng. Sci., 51, 2529, **1996**.

May, M., *Production of Lipase by Candida Bombicola in a Self-cycling Fermenter (SCF)*, Master dissertation, McGill University, Montreal, **1997**.

Mercader, M. B., *Reactivity of Acid Gas Pollutants with Ca(OH)₂ at Low Temperature in the Presence of Water Vapor*, PhD dissertation, Barcelona University, Spain, **2005**.

Mizukoshi, H.; Masui, M.; Shimada, I.; Sakano, T.; Namiki, N.; Otani, Y.; Iskandar, F.: *Reaction of Hydrogen Chloride with Hydrated Lime for Flue Gas Cleaning of Incinerators*, in Advanced Gas Cleaning Technology, C. Kanaoka, H. Makino e H. Kamiya (Ed.), Jugei Shobo, Osaka, Japão, 496, **2005**.

Molerus, O.; Gluckler, M., *Development of a Cyclone Separator with New Design*, Powder Tech., 86, 37, **1996**.

Mothes, H.; Löffler, F., *Prediction of Particle Removal in Cyclone Separators*, Int. Chem. Eng., 28, 231, **1988**.

Mura, G.; Lallai, A., *On the Kinetics of Dry Reaction Between Calcium Oxide and Gas Hydrochloric Acid*, Chem. Eng. Sci., 47, 9, **1992**.

Mura, G.; Lallai, A., *Reacting Kinetics of Gas Hydrogen Chloride and Limestone*, Chem. Eng. Sci., 49, 4491, **1994**.

Neathery, J.K., *Model for Flue-Gas Desulfurization in a Circulating Dry Scrubber*, AIChE J., 42, 259, **1996**.

Niessen, R.W., *Combustion and Incineration Processes*, 3th Ed., Marcel Bekker Inc, N.Y., **2002**.

Ollero, P.; Ortiz, F.J.G.; Cabanillas, A.; Otero, J., *Flue-Gas Desulfurization in Circulating Fluidized Beds: An Empirical Model from an Experimental Pilot-Plant Study*, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 5640, **2001**.

Ontko, J.S., *Cyclone Separator Scaling Revisited*, Powder Tech., 87, 93, **1996**.

Pandey, R. A.; Biswas, R.; Chakrabarti, T.; Devotta, S., *Flue Gas Desulfurization: Physicochemical and Biotechnological Approaches*, Critical Reviews Env. Sci. Tech., 35, 571, **2005**.

Pant, K.; Crowe, C.T.; Irving, P., *On the Design of Miniature Cyclones for the Collection of Bioaerosols*, Powder Tech., 125, 260, **2002**.

Partanen J.; Backman, P.; Backman, R.; Hupa, M., *Absorption of HCl by Limestone in Hot Flue Gases. Part I: the*

Effects of Temperature, Gas Atmosphere and Absorbent quality, Fuel, 84, 1664, **2005a**.

Partanen J.; Backman, P.; Backman, R.; Hupa, M., *Absorption of HCl by Limestone in Hot Flue Gases. Part II: Importance of Calcium, Hydroxychloride*, Fuel, 84, 1674, **2005b**.

Partanen J.; Backman, P.; Backman, R.; Hupa, M., *Absorption of HCl by Limestone in Hot Flue Gases. Part III: Simultaneous Absorption with SO₂*, Fuel, 84, 1685, **2005c**.

Patisson, F.; Ablitzer, D., *Modeling of Gas-solid Reactions: Kinetics, Mass and Heat Transfer, and Evolution of the Pore Structure*, Chem. Eng. Tech., 23, 75, **2000**.

Peukert, W.; Löffler, F., *Sorption of SO₂ and HCl in Granular Bed Filters*, in Gas Cleaning at High Temperatures, R. Clift e J.P.K. Seville (Ed.), Blackie, Glasgow, 604, **1993**.

Press, H.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T., Flannery, B.P., *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, 2nd Ed., Cambridge University Press, **1992**.

Quina, M. J.; Bordado, J. C. M.; Quinta-Ferreira, R.M., *A Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos e a Produção de Resíduos Perigosos*, Engenharia Química, 7, 54, **2007**.

Ramachandran, P.A.; Doraiswamy, L.K., *Modeling of Noncatalytic Gas-solid Reactions*, AIChE J., 28, 881, **1982**.

Rappold, U.; Luft, G., *New Dry Process for Separating HCl from Flue Gases by Adsorption on MgO*, Chem. Eng. Tech., 22, 843, **1999**.

Ravi, G.; Gupta, S. K.; Ray, M. B., *Multiobjective Optimization of Cyclone Separators Using Genetic Algorithm*, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 4272, **2000**.

Ray, M. B.; Lining, P.E.; Hoffmann, A.C.; Plomp, A.; Beumer, M.I.L., *Improving the Removal Efficiency of Industrial-scale Cyclones for Particles Smaller than Five Micrometre*, Int. J. Miner. Process., 53, 39, **1998**.

Renedo, M. J.; Fernández, J., *Influence of Different Lignosulphonates on the Properties of Desulfurant Sorbents Prepared by Hydration of Ca (OH)₂ and Fly Ash*, Ind. Eng. Chem. Res., 47, 1331, **2008**.

Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E., *Properties of Gases and Liquids*, 4th Ed., McGraw Hill, N.Y., **1987**.

Reyes, S.; Jensen, K.F., *Percolation Concepts in Modelling of Gas-solid Reactions – III. Application to Sulphation of Calcined Limestone*, Chem. Eng. Sci., 42, 565, **1987**.

Rice, R.W.; Bond, G.A., *Flue Gas Desulfurization by In-Duct Dry Scrubbing Using Calcium Hydroxide*, AIChE J., 36, 473, **1990**.

Salcedo, R.L., *Solving Nonconvex Nonlinear Programming and Mixed-Integer Nonlinear programming Problems with Adaptive Random Search*, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 263, **1992**.

Salcedo, R.L., *Collection Efficiencies and Particle Size Distributions from Sampling Cyclones-Comparison of Recent Theories with Experimental Data*, Can. J. Chem. Eng., 71, 20, **1993**.

Salcedo, R.; Campos, J.A.G., *Ciclones de Elevada Eficiência – Projecto Numérico*, 5^a Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente, 113, **1999**.

Salcedo, R.L.; Cândido, M.G., *Global Optimization of Reverse-Flow Gas-Cyclones: Application to Small-Scale Cyclone Design*, Sep. Sci. Tech., 36, 2707, **2001**.

Salcedo, R.L.; Coelho, M.A., *Turbulent Dispersion Coefficients in Cyclone Flow-an Empirical Approach*, Can. J. Chem. Eng., 77, 609, **1999**.

Salcedo, R.L.; Fonseca, A.M., *Grade-efficiencies and Particle Size Distributions from Sampling Cyclones*, in Mixed-flow Hydrodynamics, P. Cheremisinoff Ed., Gulf Publishers, Houston-Texas, 539, **1996**.

- Salcedo, R.; Mendes, M. S., *Captura de Poeiras Finas em Ciclones Optimizados: Estudo de Dois Casos Industriais*, Indústria e Ambiente, 30, 18, **2003**.
- Salcedo R.; Pinho, M., *Ciclones de Muito Elevada Eficiência: da Concepção à Implementação Industrial*, Ingenium, 69, 79, **2002**.
- Salcedo, R.L., Pinho, M.J., *Pilot- and Industrial-scale Experimental Investigation of Numerically Optimized Cyclones*, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 145, **2003**.
- Salcedo, R.L.R.; Chibante, V.G.; Sôro, I., *Laboratory, Pilot Plant and Industrial-Scale Validation of Numerically Optimized Reverse-Flow Gas Cyclones*, Trans. of the Filt. Soc., 4, 220, **2004**.
- Salcedo, R.L.R.; Fonseca, A.M.; Chibante, V.G.; Cândido, G.; *Fine Particle Capture in Biomass Boilers with Recirculating Gas Cyclones: Theory and Practice*, Powder Tech., 89, 172, **2007**.
- Schiffner, K. C., *Air Pollution Control Equipment Selection Guide*, CRC Press, **2002**.
- Schnelle, K. B.; Brown, C. A., *Air Pollution Control Technology Handbook*, CRC Press, **2002**.
- Shemwell, B.; Atal, A.; Levendis, Y.A.; Simons, G.A., *A Laboratory Investigation on Combined In-furnace Sorbent Injection and Hot Flue-Gas Filtration to Simultaneously Capture SO₂, NO_x, HCl, and Particulate Emissions*, Env. Sci. Tech., 34, 4855, **2000**.
- Shemwell, B.; Levendis, Y.A.; Simons, G.A., *Laboratory Study on the High-temperature Capture of HCl Gas by Dry-injection of Calcium-based Sorbents*, Chemosphere, 42, 785, **2001**.
- Sheppard, J.D.; Marchessault, P.; Whalen, T.; Barrington, S.F., *Scale-up of a Cyclone Bioreactor*, J. Chem. Tech. and Biotech., 59, 83, **1994**.
- Shin, M. S.; Kim, H. S.; Jang, D. S.; Chung, J. D.; Bohnet, M., *A Numerical and Experimental Study on a High Efficiency Cyclone Dust Separator for High Temperature and Pressurized Environment*, Applied Thermal Eng., 25, 1821, **2005**.
- Siagi, Z.O.; Mbarawa, M.; Mohamed, A.R.; Lee, K.T.; Dahlan, I., *The Effects of Limestone Type on the Sulphur Capture of Slaked Lime*, Fuel, 86, 2660, **2007**.
- Sohrabi, M.; Marvast, M. A., *Modelling of the Residence Time Distribution and Application of the Two Impinging Streams Cyclone Reactors in Solid-Liquid Enzyme Reactions*, Proceedings of the 8th International Symposium on Experimental and Computational Aerothermodynamics of Internal Flows, Lyon, **2007**.
- Sohrabi, M.; Pirkashani, S. F., *Application of a Tangential Flow Two Colliding Streams Cyclone Reactor in Solid-liquid Reactions*, Int. J. Chem. Reactor Eng., 5, A88, **2007**.
- Solero, G.; Coghe, A., *Experimental Fluid Dynamic Characterization of a Cyclone Chamber*, Exp. Thermal Fluid Sci., 27, 87, **2002**.
- Spooren, T.; Raveel, A.; Adams, B.; Du Toit, G.; Waller, P., *Semiwet Scrubbing: Design and Operational Experience of a State-of-the-art Unit*, Env. Prog., 25, 201, **2006**.
- Startin, A.J.; Dyke, P.H.; Withers, C.J., *Acid Gas Treatment at a Cerafil Pilot Plant*, in Gas Cleaning at High Temperatures, R. Clift e J.P.K. Seville (Ed.), Blackie, Glasgow, **1993**.
- Stein, J.; Kind, M.; Schlunder, E.U., *The Influence of HCl on SO₂ Absorption in the Spray Dry Scrubbing Process*, Chem. Eng. J., 86, 17, **2002**.
- Swaray, S. G. M.; Hamdullahpur, F., *A New Semi-empirical Model for Predicting Particulate Collection Efficiency in Low-to-high Temperature Gas Cyclone Separators*, Advanced Powder Tech., 15, 137, **2004**.
- Szekely, J.; Evans, J.W.; Sohn, H.Y., *Gas-Solid Reactions*, Academic Press, New York, **1976**.

- Ting, C.-H.; Chen, H.-H.; Yen, C.-C., *A PID Ratio Control for Removal of HCl/SOX in Flue Gas from Refuse Municipal Incinerators*, Control Eng. Practice, 16, 286, **2008**.
- Tseng, H.H.; Wey, M.Y.; Liang, Y.S.; Chen, K.H. *Catalytic Removal of SO₂, NO and HC from Incineration flue Gas over Activated Carbon-supported Metal Oxides*, Carbon, 41, 1079, **2003**.
- Tseng, H.; Wey, M.; Lu, C., *The Study of Modified calcium Hydroxides with Surfactants for Acid Gas removal During Incineration*, Env. Tech., 23, 109, **2002**.
- Vanlangen, J.; Meijer, K.; Corbett, M.; Malgarini, G., *The Cyclone Converter Furnace*, Revue de Metallurgie-cahiers D Informations Techniques, 90, 363, **1993**.
- Verdone, N.; Filippis, P., *Thermodynamic Behaviour of Sodium and Calcium Based Sorbents in the Emission Control of Waste Incinerators*, Chemosphere, 54, 975, **2004**.
- Verdone N.; Filippis, P., *Reaction Kinetics of Hydrogen Chloride with Sodium Carbonate*, Chem. Eng. Sci., 61, 7487, **2006**.
- Villiermaux, J.; Verzaro, F.; Lédé, J.; Rev. Gen. Therm., 227, 861, **1980**.
- Wang, W.Y.; Ye, Z.C.; Bjerle, I., *The Kinetics of the Reaction of Hydrogen Chloride with Fresh and Spent Ca-Based Desulfurization Sorbents*, Fuel, 75, 207, **1996**.
- Wey, M.; Ou, W.; Liu, Z.; Tseng, H.; Yang, W.; Chiang, B., *Pollutants in Incineration Flue Gas*, J. Hazard. Mater., B82, 247, **2001**.
- Weinell, C.E.; Jensen P.I.; Dam-Johansen, K.; Livbjerg, H., *Hydrogen Chloride Reaction with Lime and Limestone: Kinetics and Sorption Capacity*, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 164, **1992**.
- Welty, J.R.; Wicks, C.E.; Wilson, R.E.; Rorrer, G. L., *Fundamentals of Momentum Heat, and Mass Transfer*, 4th Ed., John Wiley & Sons, N.Y., **2001**.
- Wright, B.M., *A New Dust-feed Mechanism*, J. Scientific Instrum., 27, 12, **1950**.
- Xiang, R.; Park, S.H.; Lee, K.W., *Effects of Cone dimension on Cyclone Performance*, Aer. Sci., 32, 549, **2001**.
- Xiang, R.B.; Lee, K.W., *Numerical Study of Flow Field in Cyclones of Different Height*, Chem. Eng. Proc., 44, 877, **2005**.
- Xiaodong, L.; Jianhua, Y.; Yuchun, C.; Mingjiang, N.; Kefa, C., *Numerical Simulation of the Effects of Turbulence Intensity and Boundary Layer on Separation Efficiency in a Cyclone Separator*, Chem. Eng. J. 95, 235, **2003**.
- Yang, H.M.; Kim, S.S., *Experimental Study on the Spray Characteristics in the Spray Drying Absorber*, Env. Sci. Tech., 34, 4582, **2000**.
- Yan, R.; Ching, T.; Liang, D.T.; Laursen, K.; Ong, W.Y.; Yao, K.; Tay, J.H., *Kinetic Study of Hydrated Lime Reaction with HCl*, Env. Sci. Tech., 37, 2556, **2003**.
- Yan, Z.; Lu, J.; Lu, M.G.Q., *A generalized Mathematical Model for Non-catalytic Gas-solid Reactions*, Chin. J. of Chemistry, 18, 526, **2000**.
- Yassin, L.; Lettieri, P.; Simons, S. J. R.; Germana, A., *Study of the Process Design and Flue Gas Treatment of an Industrial-Scale Energy-from-Waste Combustion Plant*, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 2648, **2007**.
- Yoshida, H., *Three-dimensional Simulation of Air Cyclone and Particle Separation by a Revised-type Cyclone*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects, 109, 1, **1996**.
- Yoshida, H.; Kwan-Sik, Y.; Fukui, K.; Akiyama, S.; Taniguchi, S., *Effect of Apex Cone Height on Particle Classification Performance of a Cyclone Separator*, Adv. Powder Tech., 14, 263, **2003**.

Zhan, R., *Kinetic Study of Low-Temperature Sulfur Dioxide and Hydrogen Chloride Removal using Calcium-Based Sorbents*, PhD dissertation, University of Ohio, EUA, **1999**.

Zhao, W.; Mujumdar, A.S.; Ray, M.B., *Collection Efficiencies of Various Designs of Post-Cyclone*, Can. J. Chem. Eng., 79, 708, **2001**.

Zhu, Y.; Lee, K.W., *Experimental Study on Small Cyclones Operating at High Flowrates*, J. Aerosol Sci., 30, 1303, **1999**.

Apêndices

A. Ensaios preliminares

B. Determinação da concentração de cloretos por titulação potenciométrica

C. Teste F

D. Resultados Experimentais

E. Caracterização do sistema reaccional

F. Transferência de massa interna

G. Lei Cinética

H. Conversão máxima do reagente sólido

A. Ensaio preliminares

Após o dimensionamento e montagem de toda a instalação laboratorial, efectuaram-se experiências preliminares de caracterização das correntes gasosas e de reagente sólido a alimentar ao sistema reaccional e de alguns dos componentes da instalação associados a estas correntes e considerados fundamentais.

A.1 Caracterização das correntes gasosas

A caracterização das correntes gasosas a alimentar ao sistema reaccional englobou a determinação do teor de humidade na corrente de N_2 , a caracterização da corrente de HCl e a determinação da fracção do caudal de gás à saída do sistema reaccional que é enviada ao lavador de gases com câmara lateral (absorvedor de gases).

A.1.1 Teor de humidade na corrente de N_2

A humidade é uma das principais variáveis na remoção de HCl na presença de $Ca(OH)_2$ sólido. O sistema de humificação seleccionado para o presente estudo baseia-se genericamente, conforme se descreveu no ponto 3.1.1.2, numa coluna, inserida num banho termostaticado, que contém uma dada altura de água destilada onde a corrente gasosa a humificar borbulha. Assim, o teor de humidade pode ser alterado por manipulação independente ou conjunta da altura da coluna de água, do caudal de gás a borbulhar e da temperatura.

Nas diferentes experiências realizadas, com a finalidade de caracterizar a corrente humificada a alimentar ao sistema reaccional, seleccionou-se:

- Altura de coluna de água: 25 cm (altura máxima de água na coluna de humificação sem que se verifique arrastamento de água);
- Temperatura: 30 a 50 °C;
- Caudal de N_2 : $1,8 \times 10^{-5}$ a $7,9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$

tendo-se então determinado a humidade relativa na corrente humificada ($H.R_{ch}$) em função da temperatura e do caudal desta corrente (Q_{ch}), como se ilustra na Figura A.1

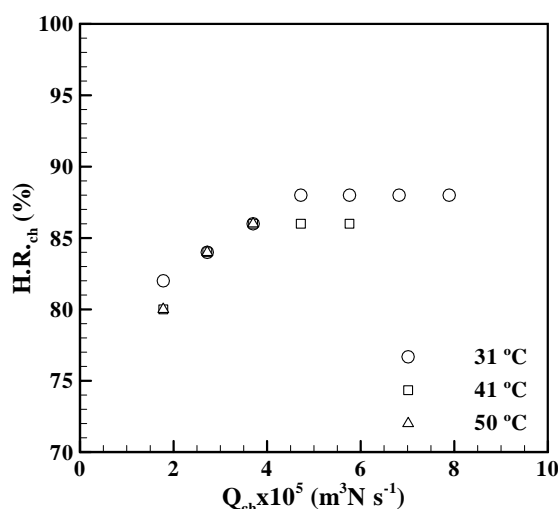


Figura A.1 – Umidade relativa na corrente humidificada a diferentes temperaturas e caudais de N₂

Experimentalmente verificou-se que, quanto mais alta a temperatura menor é o caudal para o qual ocorre arrastamento de água pela corrente de saída da coluna de humidificação, daí que, com o aumento da temperatura se tenha diminuído o caudal de N₂ testado.

Pela análise dos resultados verifica-se que $H.R._{ch}$ aumenta com o incremento do caudal de N₂, desde que este seja inferior a $4,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$.

Nos sistemas reaccionais as experiências de remoção de HCl decorreram a uma temperatura próxima de 50 °C, dado ser esta a temperatura para a qual a eficiência de remoção do HCl se mostrou superior com um ciclone Stairmand HE modificado sem recirculação (Fonseca, 1999). Para esta temperatura, recorrendo a estes caudais para a corrente humidificada e quando o caudal total de gás à entrada do sistema reaccional está compreendido entre $2,7 \times 10^{-4}$ e $5,1 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$, este sistema de humidificação permite uma variação na umidade relativa à entrada do sistema reaccional compreendida entre 1,1 e 11,2%.

A.1.2 Caracterização da corrente de HCl

Com base no trabalho desenvolvido por Fonseca (1999), o caudal molar de ácido à entrada e à saída do sistema reaccional foi inicialmente medido recorrendo a metodologias diferentes. Ambas as medições foram efectuadas por borbulhamento do gás em absorvedores de gases contendo água destilada e utilizando um eléctrodo de pH. No entanto, à entrada o caudal foi determinado à temperatura ambiente, e obtido pela razão entre a variação de pH ocorrida na solução e o tempo de

borbulhamento do gás num lavador sem câmara lateral, enquanto que à saída foi determinado num lavador de gases com câmara lateral (absorvedor de gases), a uma temperatura cerca do dobro da temperatura de entrada, e aproximadamente 5 °C acima da do banho do sistema de humificação, sendo neste caso o caudal de HCl determinado pelo declive da recta H^+ vs tempo.

Experimentalmente verificou-se que, usando esta metodologia (condições 1) os caudais molares de HCl à entrada e à saída do sistema reaccional eram significativamente diferentes (Tabela A.1). Para além dos métodos serem, na sua essência diferentes, a temperatura à entrada e à saída não era a mesma, sendo que o eléctrodo de pH é calibrado para uma dada temperatura. Por outro lado, o recurso a lavadores de diferente tipo (com ou sem câmara lateral) também pode influenciar os resultados, dado que as bolhas do gás poderão interferir com a superfície do eléctrodo.

Neste contexto, os caudais de ácido à entrada ($F_{A_{ent.}}$) e à saída ($F'_{A_{ent.}_{saí.}}$) do sistema reaccional passaram a ser determinados para as condições verificadas até então para a corrente à saída do sistema (condições 2).

Na Tabela A.1 registam-se os principais resultados experimentais obtidos no estudo da corrente de HCl a enviar ao sistema reaccional, para um caudal de N_2 de $3,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$.

Tabela A.1 – Resultados experimentais obtidos no estudo da corrente de HCl

Condições		$F_{A_{ent.}} \times 10^6$	$F'_{A_{ent.}_{saí.}} \times 10^6$	$\frac{F_{A_{ent.}}}{F'_{A_{ent.}_{saí.}}}$
Saída	Entrada	(mol s ⁻¹)	(mol s ⁻¹)	
Condições 2	Condições 1	0,699	0,954	1,4
		1,30	3,28	2,5
		2,15	2,59	1,2
	Condições 2	1,41	1,40	1,0
		2,14	2,15	1,0
		2,83	2,84	1,0
		3,59	3,57	1,0
		9,38	9,37	1,0

Como se pode verificar pela análise dos resultados obtidos, quando a metodologia aplicada para a determinação dos caudais de ácido à entrada e à saída do sistema reaccional é idêntica, os caudais de HCl determinados são semelhantes.

A.1.3 Determinação da fracção do caudal de gás à saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases

O caudal total da corrente gasosa à saída do sistema reaccional (Q) foi aproximadamente de $2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$, na ausência ou na presença de reacção dado que o caudal de HCl não ultrapassa 0,5% do caudal total. Este caudal total é demasiado elevado para permitir assegurar total absorção do ácido quando o gás borbulha no absorvedor de gases (o caudal máximo deverá ser na ordem dos $3,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$). É por isso necessário, como constatou Fonseca (1999), dividir esta corrente gasosa em duas fracções, sendo apenas uma delas dirigida ao absorvedor de gases ($Q_{lav.}$). A fracção do caudal de gás à saída do sistema reaccional que é enviada ao absorvedor de gases ($\alpha_{válv.}$) é então determinada por:

$$\alpha_{válv.} = \frac{Q_{lav.}}{Q} \quad (\text{A.1})$$

Experimentalmente, e tendo em consideração o elevado poder corrosivo do HCl e a insignificante variabilidade do caudal total na ausência ou na presença de reacção, na determinação do valor de $\alpha_{válv.}$ apenas se utilizou como gás o N_2 . Assim quando $Q = 2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$ e $Q_{lav.} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$ obteve-se para $\alpha_{válv.}$ o valor de 11,0%.

A.2 Caracterização da corrente de alimentação de reagente sólido ao sistema reaccional

A caracterização da corrente de alimentação de reagente sólido ao sistema reaccional abrangeu o estudo da temperatura atingida no tubo de alimentação das partículas de reagente sólido ao sistema, assim como a determinação da concentração e granulometria destas, recorrendo a diferentes cascatas de ciclones desaglomeradores.

A.2.1 Determinação da temperatura atingida no tubo de alimentação das partículas de reagente sólido ao sistema reaccional

Com o objectivo de aquecer a corrente que circula no interior do tubo de alimentação das partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao sistema reaccional, enrolou-se uma fita térmica na parte exterior deste, e adicionou-se um isolamento térmico flexível de espuma elastomérica. A fita térmica tem acoplado um regulador de potência permitindo desta forma controlar o aquecimento desta.

A temperatura atingida na superfície e no interior do tubo de alimentação das partículas ao sistema reaccional foi medida recorrendo a dois termopares tipo K, ligados a um termómetro digital, colocados entre a fita térmica e o revestimento, e no interior do tubo, respectivamente. Nestas experiências variou-se o caudal de N_2 entre $2,4 \times 10^{-4}$ e $4,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$.

Na Tabela A.2 apresentam-se, para os diferentes caudais de N_2 , os valores da temperatura atingida no interior do tubo de alimentação de partículas ao sistema reaccional ($T_{\text{int.}}$), da temperatura na superfície do tubo ($T_{\text{ext.}}$) para cada posição do regulador de potência ($P_{\text{reg.}}$)

Tabela A.2 – Resultados experimentais do estudo da temperatura atingida no tubo de alimentação de partículas ao sistema reaccional

$Q \times 10^4$ ($\text{m}^3 \text{N s}^{-1}$)	$P_{\text{reg.}}$ (%)	$T_{\text{ext.}}$ (°C)	$T_{\text{int.}}$ (°C)
2,4	10	34	26
	20	103	40
	30	148	52
3,6	10	34	27
	20	100	38
	30	144	46
4,5	10	30	27
	20	98	40
	30	130	41

Da análise dos resultados, conclui-se que a temperatura no interior do tubo de alimentação das partículas ao sistema reaccional é praticamente independente do caudal de N_2 , para as posições mais baixas (10 e 20%) do regulador de potência, e que diminui com o aumento do caudal de N_2 para a posição de 30%. Perante isto, e tendo em consideração o caudal de N_2 necessário para transportar as partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até ao sistema reaccional ($\approx 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$) e a temperatura

pretendida ($\approx 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) para os ensaios experimentais de remoção de HCl com partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, seleccionou-se a posição de 30% para P_{reg} .

A.2.2 Determinação da concentração e granulometria do reagente sólido alimentado ao sistema reaccional

O sistema de alimentação de reagente sólido ao sistema reaccional deve permitir variar a concentração de sólido alimentada, assim como a sua granulometria.

Nas diferentes experiências realizadas com a finalidade de caracterizar a corrente de alimentação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao sistema reaccional, estudaram-se os efeitos da velocidade de rotação do pinhão do alimentador de partículas (controlada por um motor eléctrico) e da configuração da cascata de ciclones desaglomeradores (a colocar entre a saída do alimentador de reagente sólido e a entrada do sistema reaccional).

A velocidade de rotação tomou os valores de 20, 30 e 40% da velocidade máxima que o sistema permite.

A cascata de ciclones desaglomeradores variou relativamente ao número de ciclones (1, 2 ou 3), às dimensões (diâmetros de 0,070, 0,043 e 0,0215 m) e ao tipo (Optimizado de Elevada Eficiência (HE) ou Stairmand HE).

Na Tabela A.3 apresentam-se as diferentes configurações das cascatas de ciclones desaglomeradores utilizadas e a respectiva descrição.

Tabela A.3 – Configuração das cascatas de ciclones desaglomeradores estudadas

Configuração	Descrição
A	3 Ciclones otimizados de HE de diâmetros 0,070, 0,043 e 0,0215 m
B	2 Ciclones otimizados de HE de diâmetro 0,070 e 0,043 m
C	2 Ciclones otimizados de HE de diâmetro 0,043 e 0,0215 m
D	1 Ciclone otimizado de HE de diâmetro 0,070 m
E	1 Ciclone Stairmand HE de diâmetro 0,070 m

O gás de arraste utilizado foi ar K comprimido, a um caudal de $2,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

A concentração das partículas na corrente gasosa, para cada gama granulométrica, foi determinada recorrendo a um medidor Grimm Dust Monitor Model 1.108. De modo a confirmar os resultados obtidos pelo método Grimm e para caracterizar as partículas muito finas comparou-se a

distribuição granulométrica obtida pelo Grimm com a obtida num granulômetro Coulter LS230 para as mesmas condições experimentais.

A distribuição granulométrica do granulômetro Coulter LS230 foi obtida por dispersão com ultra-sons em etanol das partículas da corrente de saída, recolhidas em filtro GFA, das diferentes cascatas de ciclones desaglomeradores seleccionadas.

No estudo da velocidade de rotação do pinhão do alimentador de partículas verificou-se que, para velocidades diferentes de 20% e para este tipo de partículas (Ca(OH)_2), o alimentador entupia frequentemente não permitindo reprodutibilidade de resultados. Neste contexto decidiu-se usar a velocidade de rotação de 20% para todas as experiências.

A concentração média de partículas na corrente de saída ($C_{B_{saí.}}$) e a respectiva mediana da distribuição granulométrica (d_{50}) obtidas nas diferentes configurações de cascatas de ciclones desaglomeradores recorrendo ao analisador Grimm e Coulter encontram-se na Tabela A.4.

Tabela A.4 – Concentração média de partículas e mediana da corrente de saída das várias cascatas de ciclones desaglomeradores

Configuração	$C_{B_{saí.}}$ (mg m^{-3})		d_{50} (μm)	
	Grimm	Coulter	Grimm	Coulter
A	183,2	213,5	3,1	1,0
B	441,1	489,6	4,8	1,6
C	362,7	---	3,9	----
D	694,4	869,9	6,3	1,3
E	902,3	864,1	7,2	2,1

Com base nestes resultados, seleccionou-se para ciclone desaglomerador a configuração **A** (3 Ciclones otimizados de HE de diâmetros 0,070, 0,043 e 0,0215 m) e **E** (1 Ciclone Stairmand HE de diâmetro 0,070 m), dado serem as configurações que permitem obter uma corrente de alimentação ao sistema reaccional mais fina e mais grossa, respectivamente. É importante salientar que os resultados obtidos com o analisador Grimm devem ser vistos com reservas, uma vez que as concentrações ultrapassam em muito o valor limite deste equipamento (100 mg m^{-3}), sendo aqui apresentados a título meramente comparativo.

Na Figura A.2 apresentam-se as curvas de distribuição granulométrica da corrente de saída das configurações **A** e **E** obtidas pelo Grimm e pelo Coulter, verificando-se que as distribuições no Coulter são mais finas, confirmando os resultados anteriores obtidos por Cândido (2000).

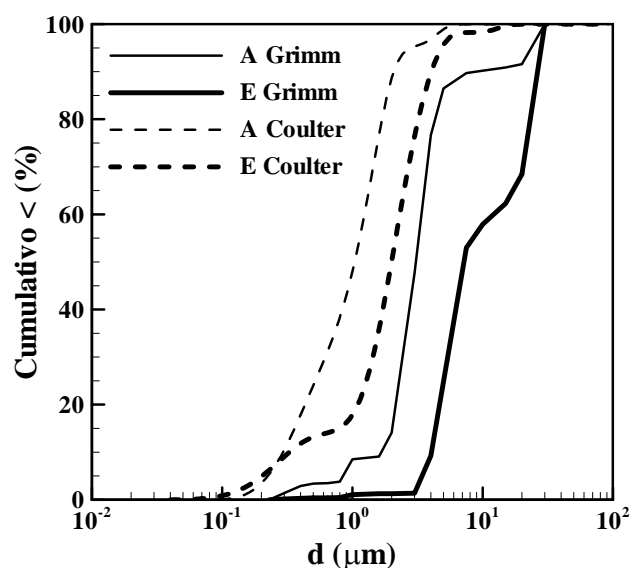


Figura A.2 – Curvas de distribuição granulométrica recorrendo ao granulômetro Grimm/Coulter obtidas à saída das cascatas de ciclones desaglomeradores A e E.

B. Determinação da concentração de cloretos por titulação potenciométrica

De entre os diferentes métodos existentes para a determinação de cloretos em soluções aquosas (Clesceri *et al.*, 1998) seleccionou-se um método potenciométrico, nomeadamente uma titulação potenciométrica.

As titulações potenciométricas são essencialmente titulações em que o ponto de equivalência se determina a partir da medição do potencial de um eléctrodo indicador apropriado, relativamente a um eléctrodo de referência, em função do volume de titulante adicionado. Estas constituem um dos métodos analíticos mais exactos, dado que se baseiam na elevada variação de potencial que ocorre no ponto de equivalência, e a localização deste ponto é imune a erros pessoais inerentes à visualização da mudança de cor de um indicador (Gonçalves, 1996; Ferreira, 2008). Perante o exposto recorreu-se a este método para a determinação do teor em cloretos de cada amostra recolhida no sistema reaccional (fracção SR) e no filtro (fracção F). Para tal, utilizou-se um eléctrodo combinado de Ag, o qual responde à variação da concentração de ião prata em solução, acoplado a um titulador automático, ambos da marca Metrohm. A variação de potencial em função do volume de titulante adicionado é registada em contínuo por um PC usando o software Metrodata Vesuv 3.0.

Como titulante é usada uma solução de nitrato de prata padrão, sendo o titulado um volume rigorosamente medido da solução a analisar.

B.1 Metodologia e resultados experimentais

Uma vez concluído um ensaio experimental de remoção de HCl com Ca(OH)_2 , procede-se à recolha, por lavagem com etanol, da maior quantidade possível do sólido capturado no sistema reaccional, assim como o que se encontra entre o ponto de junção das duas correntes (N_2 /partículas e N_2/HCl) até ao filtro existente à saída do sistema reaccional. Esta recolha é efectuada em duas fracções distintas:

- Fracção SR: reúne todo o sólido existente entre o ponto de junção das duas correntes e a entrada do sistema reaccional, assim como o que foi capturado no sistema reaccional;
- Fracção F: engloba o sólido que escapou ao sistema reaccional e que ficou retido no filtro GFA, no porta-filtro ou na tubagem que liga este à saída do sistema.

Cada uma destas fracções, após recolha, é seca em estufa (até evaporação total do etanol) e o sólido obtido é exsiccado sob vácuo durante aproximadamente 8h e pesado em balança analítica. Posteriormente, é dissolvido em água destilada e a solução obtida filtrada. Com o filtrado preparam-se soluções-amostra de volume rigoroso (250,0 mL para a fracção SR e 100,0 mL para a fracção F) das quais é retirada uma toma e analisado o seu teor em cloretos por titulação potenciométrica. A quantidade de cloretos, em moles, na fracção SR $(Cl_{SR}^-)_{\text{exp.}}$ e na fracção F $(Cl_F^-)_{\text{exp.}}$ são calculadas por:

$$(Cl_{SR}^-)_{\text{exp.}} = \frac{V_{AgNO_3} C_{AgNO_3}}{V_{\text{toma SR}}} \times 0,250 \quad (\text{B.1})$$

e

$$(Cl_F^-)_{\text{exp.}} = \frac{V_{AgNO_3} \times C_{AgNO_3}}{V_{\text{toma F}}} \times 0,100 \quad (\text{B.2})$$

em que V_{AgNO_3} e C_{AgNO_3} representam o volume e a concentração da solução padrão de $AgNO_3$, respectivamente, e $V_{\text{toma SR}}$ e $V_{\text{toma F}}$ os volumes rigorosamente medidos de solução-amostra da fracção SR e da fracção F, respectivamente. Na Figura B.1 apresenta-se, a título exemplificativo, uma curva de titulação (fracção SR do ensaio experimental CR_{2_3}).

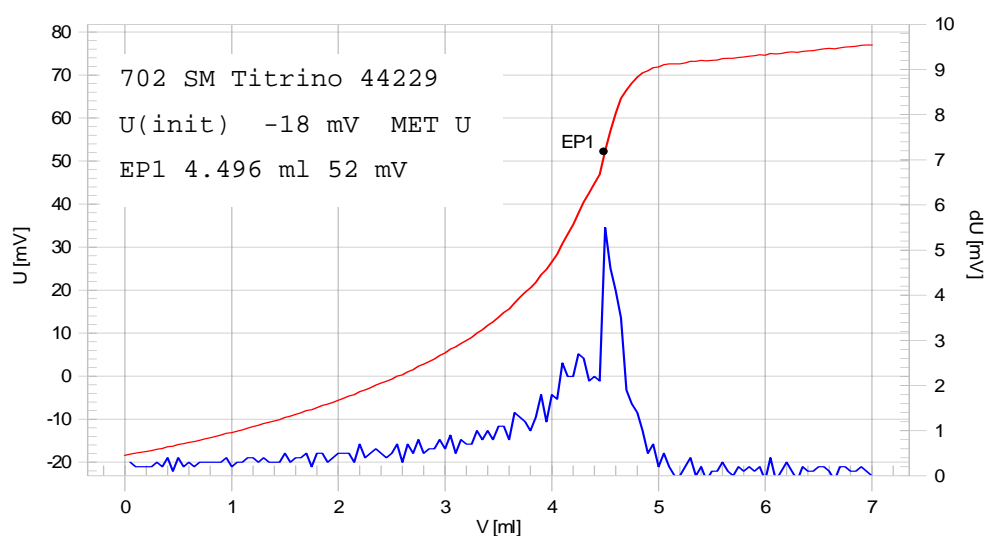


Figura B.1 – Curva da titulação potenciométrica obtida para a fracção SR do ensaio CR_{2_3}.

Nas Tabelas B.1 a B.3 apresentam-se os principais resultados experimentais obtidos durante a realização da determinação do teor em cloretos nas amostras recolhidas no sistema reaccional (fracção SR) e no filtro (fracção F), para os sistemas reaccionais CR 2 (Tabela B.1), CR 2.6 (Tabela B.2) e St HE (Tabela B.3).

Tabela B.1 – Principais resultados experimentais obtidos na determinação do teor em cloretos no CR 2

Exp.	$(m_{sól. SR})_{exp.}$ (g)	$(m_{sól. F})_{exp.}$ (g)	$(Cl_{SR}^-)_{exp.} \times 10^4$ (mol)	$(Cl_F^-)_{exp.} \times 10^5$ (mol)	X_{SR} (%)	X_F (%)
CR _{2_1}	0,1489	0,0063	5,61	6,86	15,7	1,9
CR _{2_2}	0,0922	0,0062	3,30	4,92	14,5	2,2
CR _{2_3}	0,3761	0,0270	16,9	18,9	18,8	2,1
CR _{2_4}	0,0599	0,0033	2,60	3,41	18,3	2,4
CR _{2_5}	0,1700	0,0116	7,27	11,5	17,9	2,8
CR _{2_6}	0,2980	0,0172	12,6	12,9	17,7	1,8
CR _{2_7}	0,2364	0,0118	7,83	8,16	13,4	1,4
CR _{2_8}	0,2121	0,0075	9,15	6,61	18,4	1,3
CR _{2_9}	0,2475	0,0072	12,1	7,89	21,5	1,4
CR _{2_10}	0,1785	0,0080	6,68	6,04	15,5	1,4
CR _{2_11}	0,1756	0,0095	4,87	6,06	10,9	1,4
CR _{2_12}	0,1041	0,0057	4,77	4,82	19,5	2,0
CR _{2_13}	0,1086	0,0057	5,22	4,54	20,7	1,8
CR _{2_14}	0,1165	0,0050	5,63	4,65	21,0	1,7
CR _{2_15}	0,1676	0,0060	7,86	6,95	20,5	1,8
CR _{2_16}	0,1561	0,0079	7,76	6,52	21,6	1,8
CR _{2_17}	0,0975	0,0053	5,60	5,65	25,8	2,6
CR _{2_18}	0,1279	0,0077	4,92	5,77	15,8	1,9
CR _{2_19}	0,2301	0,0139	10,8	12,7	20,0	2,4
CR _{2_20}	0,2452	0,0142	12,9	13,2	23,0	2,4
CR _{2_21}	0,2301	0,0066	8,40	6,11	15,3	1,1
CR _{2_22}	0,5081	0,0230	20,2	15,5	16,6	1,3
CR _{2_23}	0,4566	0,0201	14,0	14,3	12,3	1,3
CR _{2_24}	0,3772	0,0188	13,1	14,3	14,2	1,5
CR _{2_25}	0,2317	0,0129	8,32	9,85	14,6	1,7
CR _{2_26}	0,1553	0,0090	6,93	8,04	18,9	2,2
CR _{2_27}	0,2089	0,0111	9,25	7,05	18,7	1,4
CR _{2_28}	0,0897	0,0061	3,24	4,50	14,6	2,0
CR _{2_29}	0,1471	0,0059	5,53	4,38	15,6	1,2
CR _{2_30}	0,2255	0,0082	9,10	5,60	17,0	1,0
CR _{2_31}	0,2817	0,0111	9,77	7,51	14,2	1,1

Tabela B.2 – Principais resultados experimentais obtidos na determinação do teor em cloretos no CR 2.6

Exp.	$(m_{sól. SR})_{exp.}$ (g)	$(m_{sól. F})_{exp.}$ (g)	$(Cl_{SR}^-)_{exp.} \times 10^4$ (mol)	$(Cl_F^-)_{exp.} \times 10^5$ (mol)	X_{SR} (%)	X_F (%)
CR _{2.6_1}	0,0560	0,0040	2,91	3,27	22,4	2,5
CR _{2.6_2}	0,0580	0,0059	3,07	3,88	22,1	2,8
CR _{2.6_3}	0,1047	0,0097	5,36	6,35	21,4	2,5
CR _{2.6_4}	0,1114	0,0109	5,91	6,83	22,3	2,6
CR _{2.6_5}	0,1220	0,0124	6,55	7,62	22,5	2,6
CR _{2.6_6}	0,1094	0,0105	6,20	7,32	24,3	2,9
CR _{2.6_7}	0,1092	0,0172	5,09	11,0	18,2	3,9
CR _{2.6_8}	0,2202	0,0198	9,95	12,5	18,5	2,3
CR _{2.6_9}	0,0695	0,0085	3,01	50,3	17,1	2,9
CR _{2.6_10}	0,4325	0,0311	21,3	1,67	20,7	1,6
CR _{2.6_11}	0,3082	0,0268	18,8	29,2	27,3	4,2
CR _{2.6_12}	0,1937	0,0190	11,6	21,7	26,5	4,9
CR _{2.6_13}	0,1559	0,0162	8,58	13,0	23,4	3,5
CR _{2.6_14}	0,1951	0,0180	11,5	12,7	25,5	2,8
CR _{2.6_15}	0,1761	0,0198	10,4	13,0	25,2	3,2
CR _{2.6_16}	0,1476	0,0143	90,6	9,42	26,8	2,8
CR _{2.6_17}	0,1640	0,0188	10,7	12,4	28,4	3,3
CR _{2.6_18}	0,1906	0,0169	10,1	10,5	22,4	2,3
CR _{2.6_19}	0,3317	0,0279	18,4	19,6	23,8	2,5
CR _{2.6_20}	0,2468	0,0240	17,1	16,7	31,3	3,1
CR _{2.6_21}	0,1159	0,0123	6,95	10,8	26,0	4,0
CR _{2.6_22}	0,1526	0,0154	8,23	11,5	22,8	3,2
CR _{2.6_23}	0,2000	0,0157	10,6	10,7	22,7	2,3
CR _{2.6_24}	0,1850	0,0136	10,3	8,79	24,3	2,1
CR _{2.6_25}	0,2276	0,0167	12,0	9,73	22,6	1,8
CR _{2.6_26}	0,3159	0,0289	16,2	17,9	21,5	2,4
CR _{2.6_27}	0,2576	0,0222	14,8	14,1	24,9	2,4
CR _{2.6_28}	0,1532	0,0163	8,60	10,3	23,7	2,9

Tabela B.3 – Principais resultados experimentais obtidos na determinação do teor em cloretos no St HE

Exp.	$(m_{sól. SR})_{exp.}$ (g)	$(m_{sól. F})_{exp.}$ (g)	$(Cl_{SR}^-)_{exp.} \times 10^4$ (mol)	$(Cl_F^-)_{exp.} \times 10^5$ (mol)	X_{SR} (%)	X_F (%)
St₁	0,2602	0,0087	10,3	6,72	16,6	1,1
St₂	0,2055	0,0074	8,57	5,48	17,7	1,1
St₃	0,1712	0,0094	6,37	7,81	15,3	1,9
St₄	0,1241	0,0074	4,97	5,50	16,5	1,8
St₅	0,1025	0,0066	4,57	5,06	18,7	2,1
St₆	0,0984	0,0059	3,83	4,74	16,0	2,0
St₇	0,1325	0,0080	5,68	6,17	17,9	1,9
St₈	0,0613	0,0017	2,26	2,45	15,6	1,7
St₉	0,1609	0,0045	5,65	3,42	14,6	0,9
St₀	0,1286	0,0047	4,87	3,37	15,8	1,1
St₁₁	0,1305	0,0049	4,47	3,92	14,1	1,2
St₁₂	0,1254	0,0043	5,17	3,58	17,5	1,2
St₁₃	0,3395	0,0100	13,1	6,57	16,2	0,8
St₁₄	0,3307	0,0098	12,5	6,75	15,8	0,9
St₁₅	0,3173	0,0106	13,8	7,49	18,6	1,0
St₁₆	0,2591	0,0124	10,7	8,81	17,3	1,4
St₁₇	0,2700	0,0090	12,6	6,09	20,3	1,0
St₁₈	0,2374	0,0142	10,4	9,57	18,4	1,7
St₁₉	0,2181	0,0087	8,95	6,03	17,3	1,2
St₂₀	0,1928	0,0116	7,73	8,44	16,5	1,8
St₂₁	0,1053	0,0059	5,11	4,88	20,8	2,0

C. Teste F

O caudal molar de HCl à entrada ($F_{A_{ent.}}$) e à saída do sistema reaccional, na ausência ($F_{A_{ent.}_{saí.}}$) ou na presença ($F_{A_{saí.}}$) de reacção, que é dirigido ao lavador de gases com câmara lateral (absorvedor de gases), é determinado pelo declive da recta H^+ vs tempo obtida recorrendo à aplicação de um Teste F.

O número de pontos (np) a considerar para o cálculo do caudal foi estimado através de um procedimento estatístico que consiste no seguinte: partindo dos 5 últimos pontos e para uma sequência crescente de valores de np faz-se um ajuste linear ($\hat{y} = a + bx$) aos dados da curva H^+ vs t . Determinam-se os intervalos de confiança a 95% para o declive da recta. Calcula-se então o parâmetro F^* (Himmeblau, 1970):

$$F^* = \frac{1}{np-1} \times \sqrt{\frac{\sum (\hat{y} - y)^2}{\sum y^2}} \quad (C.1)$$

Segundo este critério, o número de pontos a considerar será aquele cuja regressão apresentar o menor valor de F^* , penalizando-se assim as regressões com poucos pontos mas beneficiando as regressões com menores resíduos.

O procedimento atrás descrito foi implementado em Visual Basic para Excel apresentando-se de seguida a listagem da respectiva rotina e um exemplo de cálculo (Figura C.1).

```
Sub calcula_fs()

Dim np As Integer
Dim a, b As Double
Dim y_est(10000) As Double
Dim f(1000, 1000) As Double
Dim otpimo_a As Double
Dim otpimo_b As Double
Dim optimo_np As Double
Dim optimo_f As Double
Dim s2yr(10000) As Double
Dim tyr(10000) As Double
Dim yr_menos(10000) As Double
Dim yr_mais(10000) As Double
'-----
n_total_pontos = 1
```

```

Do While IsEmpty(Cells(n_total_pontos, 1).Value) = False
n_total_pontos = n_total_pontos + 1
Loop
n_total_pontos = n_total_pontos - 3
np = TextBox1.Value
delta = TextBox2.Value
grau_confianca = TextBox3.Value
inicio = n_total_pontos + 2 - np + 1
'-----
j = 1
np_temp = np
optimo_f = 100000
Range("I6:J6").Merge
Range("I6").Value = "Iterações"
Range("J7").Value = "F*"
Range("K7").Value = "np"
Range("F6:G6").Merge
Range("F6").Value = "Valor optimo"
Do While np_temp <= n_total_pontos
' Calcula parametros regressão
Set rangey = Range(Cells(inicio, 2), Cells(n_total_pontos + 2, 2))
Set rangex = Range(Cells(inicio, 1), Cells(n_total_pontos + 2, 1))
yy = rangey.Value
xx = rangex.Value
b = Application.WorksheetFunction.Slope(yy, xx)
a = Application.WorksheetFunction.Intercept(yy, xx)
'Calcula y estimado e F
For i = inicio To n_total_pontos + 2
y_est(i) = a + b * Cells(i, 1)
numerador = numerador + (y_est(i) - Cells(i, 2)) ^ 2
denominador = denominador + Cells(i, 2) ^ 2
Next i
f(j, 1) = (1 / np_temp) * (numerador / denominador) ^ 0.5
f(j, 2) = np_temp
Cells(j + 7, 10).Value = f(j, 1)
Cells(j + 7, 11).Value = f(j, 2)
If f(j, 1) < optimo_f Then
optimo_f = f(j, 1)
optimo_np = np_temp
optimo_a = a
optimo_b = b
End If
np_temp = np_temp + delta
inicio = inicio - delta
j = j + 1
Loop
Cells(7, 6).Value = "F*"
Cells(8, 6).Value = "np"
Cells(9, 6).Value = "a"
Cells(10, 6).Value = "b"
Cells(7, 7).Value = optimo_f
Cells(8, 7).Value = optimo_np
Cells(9, 7).Value = optimo_a
Cells(10, 7).Value = optimo_b
'Calcula intervalos de confiança
inicio = n_total_pontos + 2 - optimo_np + 1
Set rangey = Range(Cells(inicio, 2), Cells(n_total_pontos + 2, 2))
Set rangex = Range(Cells(inicio, 1), Cells(n_total_pontos + 2, 1))
yy = rangey.Value
xx = rangex.Value

```

```

b = Application.WorksheetFunction.Slope(yy, xx)
a = Application.WorksheetFunction.Intercept(yy, xx)
'Cells(14, 7).Value = a
'Cells(15, 7).Value = b
somaly = Application.WorksheetFunction.SumProduct(yy, xx)
somalx = Application.WorksheetFunction.Sum(xx)
somalx = Application.WorksheetFunction.Sum(yy)
mediax = Application.WorksheetFunction.Average(xx)
valor_t = Application.WorksheetFunction.TInv((1 - grau_confianca), optimo_np - 2)
Cells(18, 9).Value = valor_t
somalx2 = 0
somalx_x2 = 0
For i = inicio To n_total_pontos + 2
    somay2 = somay2 + Cells(i, 2) * Cells(i, 2)
    somax_x2 = somax_x2 + (mediax - Cells(i, 1)) ^ 2
Next i
s2y = (somalx2 - somay ^ 2 / optimo_np - b * (somaly - somalx * somay / optimo_np)) / (optimo_np - 2)
s2b1 = s2y / somax_x2
t_s2b1 = valor_t * s2b1 ^ 0.5
Cells(10, 9).Value = t_s2b1
MsgBox "FIM"
End Sub

```

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	Resultados Experimentais					np	5				Executar					
2	t	n H*				delta	5									
3	0.0	3.00E-04														
4	5.0	3.02E-04				grau de confiança	0.95									
5	10.0	3.05E-04														
6	15.0	3.06E-04				Valor ótimo					Iterações					
7	20.0	3.11E-04				F*	2.47E-05				np	F*	np	F*	np	F*
8	25.0	3.14E-04				np	160									
9	30.0	3.13E-04				a	3.02E-04	I. C.		5	4.53E-04	60	5.82E-05	115	3.15E-05	
10	35.0	3.19E-04				b	5.99E-07	1.97E-09		10	2.59E-04	65	5.40E-05	120	3.03E-05	
11	40.0	3.21E-04								15	1.68E-04	70	5.06E-05	125	2.92E-05	
12	45.0	3.24E-04								20	1.63E-04	75	4.75E-05	130	2.83E-05	
13	50.0	3.25E-04								25	1.39E-04	80	4.47E-05	135	2.74E-05	
14	55.0	3.31E-04								30	1.17E-04	85	4.21E-05	140	2.67E-05	
15	60.0	3.34E-04								35	1.01E-04	90	3.98E-05	145	2.60E-05	
16	65.0	3.39E-04								40	8.75E-05	95	3.78E-05	150	2.55E-05	
17	70.0	3.41E-04								45	7.73E-05	100	3.60E-05	155	2.50E-05	
18	75.0	3.43E-04								50	6.95E-05	105	3.43E-05	160	2.47E-05	
19	80.1	3.48E-04								55	6.32E-05	110	3.28E-05			
20	85.1	3.52E-04														
21	90.1	3.56E-04														
22	95.1	3.57E-04														
23	100.1	3.62E-04														
24	105.1	3.64E-04														

Figura C.1 – Exemplo de cálculo da aplicação do Teste F^* para a determinação do $(F_{A_{saf.}})$ no ensaio CR_{2.6_18}.

D. Resultados experimentais

D.1 Caracterização do sistema reaccional na ausência de reacção

Na Tabela D.1 apresentam-se os resultados experimentais, referentes ao CR 2, da distribuição granulométrica (granulómetro Coulter LS230) na corrente média de entrada e na corrente de saída, para os caudais de N_2 estudados $[(2,5 \text{ a } 4,8) \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}]$.

Tabela D.1 – Distribuição granulométrica das correntes de entrada média e de saída no CR 2

$d_{\text{méd.}}$ (μm)	$f.m.$ (%)				
	entrada média	saída			
		$2,5 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3 \text{N s}^{-1}$)	$3,2 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3 \text{N s}^{-1}$)	$4,0 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3 \text{N s}^{-1}$)	$4,8 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3 \text{N s}^{-1}$)
0,042	0,0038	0,000	0,000	0,000	0,000
0,046	0,0063	0,000	0,000	0,000	0,000
0,051	0,0123	0,000	0,000	0,000	0,000
0,056	0,0262	0,000	0,000	0,000	0,000
0,061	0,0517	0,000	0,000	0,000	0,000
0,067	0,0742	0,000	0,000	0,000	0,000
0,074	0,0971	0,000	0,000	0,000	0,000
0,081	0,1166	0,000	0,000	0,000	0,000
0,089	0,1455	0,000	0,000	0,000	0,000
0,10	0,1727	0,000	0,000	0,000	0,000
0,11	0,2032	0,000	0,000	0,000	0,004
0,12	0,2349	0,001	0,002	0,001	0,018
0,13	0,2811	0,007	0,015	0,011	0,063
0,14	0,3205	0,042	0,069	0,059	0,182
0,16	0,3671	0,150	0,220	0,210	0,425
0,17	0,4196	0,405	0,510	0,500	0,830
0,19	0,4783	0,815	0,905	0,880	1,345
0,20	0,5355	1,330	1,360	1,280	1,885
0,22	0,5980	1,850	1,780	1,590	2,350
0,25	0,6628	2,280	2,160	1,850	2,755
0,27	0,7238	2,640	2,535	2,120	3,160
0,30	0,7738	2,985	2,935	2,480	3,620
0,33	0,7970	3,355	3,355	2,920	4,105
0,36	0,7980	3,760	3,755	3,380	4,515
0,39	0,7858	4,165	4,065	3,730	4,745

$d_{méd.}$ (μm)	$f.m.$ (%)				
	entrada média	saída			
		$2,5 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)	$3,2 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)	$4,0 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)	$4,8 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)
0,43	0,7529	4,560	4,310	3,920	4,800
0,47	0,7070	4,975	4,525	3,940	4,750
0,52	0,6563	5,400	4,755	3,850	4,690
0,57	0,6323	5,715	4,910	3,660	4,555
0,63	0,6546	5,715	4,840	3,330	4,190
0,69	0,7215	5,260	4,410	2,810	3,520
0,76	0,8368	4,325	3,435	2,010	2,480
0,83	1,0122	3,190	2,240	1,210	1,450
0,91	1,2775	2,170	1,150	0,560	0,660
1,00	1,6719	1,480	0,495	0,210	0,215
1,10	2,2028	1,190	0,295	0,140	0,115
1,21	2,8402	1,255	0,405	0,260	0,195
1,32	3,5546	1,660	0,945	0,740	0,575
1,45	4,3002	2,295	1,950	1,760	1,430
1,59	5,0195	3,015	3,190	3,210	2,630
1,75	5,6436	3,580	4,325	4,800	3,845
1,92	6,0993	3,850	5,000	6,100	4,730
2,11	6,3480	3,920	5,395	7,140	5,280
2,32	6,3556	3,800	5,510	7,730	5,505
2,54	6,1292	3,395	5,190	7,630	5,250
2,79	5,7061	2,650	4,245	6,430	4,310
3,06	5,1759	1,705	2,855	4,400	2,880
3,36	4,6353	0,790	1,415	2,240	1,405
3,69	4,1460	0,240	0,455	0,730	0,445
4,05	3,6814	0,047	0,093	0,150	0,089
4,45	3,1606	0,003	0,007	0,012	0,007
4,88	2,5641	0,000	0,000	0,000	0,000
5,36	1,9420	0,000	0,000	0,000	0,000
5,88	1,3627	0,000	0,000	0,000	0,000
6,46	0,8156	0,000	0,000	0,000	0,000
7,09	0,3906	0,000	0,000	0,000	0,000
7,78	0,1393	0,000	0,000	0,000	0,000
8,55	0,0550	0,000	0,000	0,000	0,000
9,38	0,0288	0,000	0,000	0,000	0,000
10,3	0,0175	0,000	0,000	0,000	0,000
11,3	0,0125	0,000	0,000	0,000	0,000

$d_{\text{méd.}}$ (μm)	$f.m.$ (%)				
	entrada média	saída			
		$2,5 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)	$3,2 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)	$4,0 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)	$4,8 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)
12,4	0,0164	0,000	0,000	0,000	0,000
13,6	0,0160	0,000	0,000	0,000	0,000
15,0	0,0195	0,000	0,000	0,000	0,000
16,4	0,0050	0,000	0,000	0,000	0,000
18,0	0,0006	0,000	0,000	0,000	0,000
18,9	0,0000	0,000	0,000	0,000	0,000

As eficiências fracionais experimentais e teóricas (Modelo de Salcedo *et al.*, 2007) para o CR 2 encontram-se na Tabela D.2.

Tabela D.2 – Eficiências fracionais experimentais e teóricas no CR 2

$d_{\text{méd.}}$ (μm)	Eficiências fracionais (%)							
	$2,5 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)		$3,2 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)		$4,0 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)		$4,8 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)	
	exp.	teórico	exp.	teórico	exp.	teórico	exp.	teórico
0,042	100,0	4,5	100,0	5,9	100,0	7,1	100,0	8,2
0,046	100,0	4,8	100,0	6,4	100,0	7,7	100,0	8,8
0,051	100,0	5,2	100,0	6,8	100,0	8,2	100,0	9,4
0,056	100,0	5,6	100,0	7,4	100,0	8,9	100,0	10,1
0,061	100,0	6,0	100,0	7,9	100,0	9,5	100,0	10,8
0,067	100,0	6,5	100,0	8,5	100,0	10,2	100,0	11,6
0,074	100,0	7,0	100,0	9,1	100,0	10,9	100,0	12,4
0,081	100,0	7,4	100,0	9,8	100,0	11,7	100,0	13,3
0,089	100,0	8,0	100,0	10,5	100,0	12,5	100,0	14,2
0,10	100,0	8,6	100,0	11,3	100,0	13,5	100,0	15,3
0,11	100,0	9,2	100,0	12,1	100,0	14,4	100,0	16,4
0,12	100,0	9,9	100,0	13,0	100,0	15,4	99,9	17,5
0,13	99,9	10,6	99,9	13,9	99,9	16,5	99,8	18,7
0,14	99,7	11,5	99,7	15,0	99,7	17,8	99,6	20,2
0,16	99,2	12,4	99,2	16,3	99,2	19,2	99,2	21,8
0,17	98,3	13,5	98,6	17,6	98,5	20,8	98,8	23,6
0,19	97,2	14,7	97,9	19,2	97,8	22,6	98,4	25,6
0,20	96,0	16,0	97,3	21,0	97,3	24,7	98,1	27,9
0,22	95,2	17,6	96,9	23,1	97,0	27,1	97,9	30,6
0,25	94,7	19,5	96,6	25,5	96,9	29,9	97,8	33,7

$d_{med.}$ (μm)	Eficiências fracionais (%)							
	$2,5 \times 10^{-4}$ ($m^3 N s^{-1}$)		$3,2 \times 10^{-4}$ ($m^3 N s^{-1}$)		$4,0 \times 10^{-4}$ ($m^3 N s^{-1}$)		$4,8 \times 10^{-4}$ ($m^3 N s^{-1}$)	
	exp.	teórico	exp.	teórico	exp.	teórico	exp.	teórico
0,27	94,3	21,7	96,3	28,4	96,7	33,3	97,7	37,1
0,30	93,9	24,3	96,0	31,9	96,4	36,8	97,5	40,8
0,33	93,2	27,3	95,5	35,8	95,8	40,8	97,2	45,1
0,36	92,2	31,0	94,8	40,0	94,9	45,3	96,8	49,9
0,39	90,7	35,3	93,9	44,8	94,0	50,4	96,4	55,3
0,43	88,5	39,8	92,7	50,0	92,9	55,9	95,9	61,1
0,47	84,9	44,8	90,8	55,8	91,4	61,9	95,1	67,2
0,52	78,5	50,4	87,3	62,0	89,0	68,2	93,7	73,5
0,57	68,9	56,4	82,1	68,4	85,7	74,6	91,6	79,8
0,63	60,2	62,9	77,4	74,9	83,4	80,8	90,1	85,5
0,69	58,9	69,5	76,9	81,1	84,2	86,5	90,7	90,5
0,76	67,9	76,1	82,9	86,6	89,3	91,2	93,8	94,3
0,83	81,0	82,3	91,1	91,3	94,8	94,8	97,1	97,0
0,91	91,3	87,7	96,9	94,9	98,4	97,3	99,1	98,6
1,00	96,3	92,2	99,2	97,3	99,6	98,8	99,8	99,5
1,10	98,1	95,6	99,7	98,8	99,8	99,5	99,9	99,8
1,21	98,7	97,7	99,7	99,5	99,8	99,9	99,9	100,0
1,32	98,7	99,0	99,5	99,9	99,6	100,0	99,8	100,0
1,45	98,6	99,6	99,2	100,0	99,2	100,0	99,7	100,0
1,59	98,5	99,9	98,9	100,0	98,9	100,0	99,6	100,0
1,75	98,5	100,0	98,8	100,0	98,5	100,0	99,4	100,0
1,92	98,5	100,0	98,7	100,0	98,3	100,0	99,4	100,0
2,11	98,6	100,0	98,7	100,0	98,2	100,0	99,4	100,0
2,32	98,7	100,0	98,7	100,0	98,1	100,0	99,4	100,0
2,54	98,8	100,0	98,8	100,0	98,1	100,0	99,4	100,0
2,79	99,0	100,0	99,0	100,0	98,3	100,0	99,5	100,0
3,06	99,3	100,0	99,3	100,0	98,8	100,0	99,6	100,0
3,36	99,7	100,0	99,6	100,0	99,3	100,0	99,8	100,0
3,69	99,9	100,0	99,9	100,0	99,8	100,0	99,9	100,0
4,05	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0
4,45	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
4,88	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
5,36	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
5,88	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
6,46	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
7,09	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

$d_{méd.}$ (μm)	Eficiências fraccionais (%)							
	$2,5 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)		$3,2 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)		$4,0 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)		$4,8 \times 10^{-4}$ ($\text{m}^3\text{N s}^{-1}$)	
	exp.	teórico	exp.	teórico	exp.	teórico	exp.	teórico
7,78	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8,55	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
9,38	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
10,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
11,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
12,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
13,6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
15,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
16,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
18,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Os resultados experimentais da distribuição granulométrica (granulómetro Coulter LS230) nas correntes de entrada média e de saída e as eficiências fraccionais, para o CR 2.6, encontram-se na Tabela D.3.

Tabela D.3 – Distribuição granulométrica das correntes de entrada média e de saída e eficiências fraccionais no CR 2.6

$d_{méd.}$ (μm)	<i>f.m.</i> (%)				Eficiências fraccionais (%)	
	entrada média	saída			221 ($\text{mg m}^{-3}\text{N}$)	683 ($\text{mg m}^{-3}\text{N}$)
		221 ($\text{mg m}^{-3}\text{N}$)	683 ($\text{mg m}^{-3}\text{N}$)			
0,042	0,0038	0,000	0,000		100,0	100,0
0,046	0,0063	0,000	0,000		100,0	100,0
0,051	0,0123	0,000	0,000		100,0	100,0
0,056	0,0262	0,000	0,000		100,0	100,0
0,061	0,0517	0,000	0,000		100,0	100,0
0,067	0,0742	0,000	0,000		100,0	100,0
0,074	0,0971	0,000	0,000		100,0	100,0
0,081	0,1166	0,000	0,000		100,0	100,0
0,089	0,1455	0,000	0,000		100,0	100,0
0,10	0,1727	0,000	0,000		100,0	100,0
0,11	0,2032	0,000	0,000		100,0	100,0
0,12	0,2349	0,000	0,000		100,0	100,0
0,13	0,2811	0,000	0,000		100,0	100,0
0,14	0,3205	0,000	0,000		100,0	100,0

$d_{med.}$ (μm)	$f.m.$ (%)		Eficiências fracionais (%)		
	entrada média	saída		221 ($mg\ m^{-3}N$)	683 ($mg\ m^{-3}N$)
		221 ($mg\ m^{-3}N$)	683 ($mg\ m^{-3}N$)		
0,16	0,3671	0,001	0,000	100,0	100,0
0,17	0,4196	0,013	0,004	99,7	100,0
0,19	0,4783	0,069	0,025	98,6	99,7
0,20	0,5355	0,240	0,100	95,5	98,9
0,22	0,5980	0,580	0,290	90,3	97,2
0,25	0,6628	1,070	0,620	83,8	94,6
0,27	0,7238	1,660	1,070	77,0	91,4
0,30	0,7738	2,230	1,580	71,1	88,2
0,33	0,7970	2,760	2,110	65,3	84,7
0,36	0,7980	3,210	2,600	59,7	81,1
0,39	0,7858	3,580	3,020	54,3	77,7
0,43	0,7529	3,860	3,350	48,6	74,2
0,47	0,7070	4,070	3,600	42,3	70,5
0,52	0,6563	4,200	3,750	35,9	66,9
0,57	0,6323	4,230	3,810	32,9	65,1
0,63	0,6546	4,120	3,770	36,9	66,6
0,69	0,7215	3,890	3,630	46,0	70,9
0,76	0,8368	3,500	3,410	58,1	76,4
0,83	1,0122	3,050	3,100	69,8	82,3
0,91	1,2775	2,600	2,790	79,6	87,3
1,00	1,6719	2,270	2,530	86,4	91,2
1,10	2,2028	2,160	2,390	90,2	93,7
1,21	2,8402	2,280	2,460	92,0	95,0
1,32	3,5546	2,690	2,720	92,4	95,6
1,45	4,3002	3,340	3,240	92,2	95,6
1,59	5,0195	4,130	3,920	91,8	95,5
1,75	5,6436	4,950	4,690	91,2	95,2
1,92	6,0993	5,520	5,420	90,9	94,9
2,11	6,3480	5,780	5,890	90,9	94,6
2,32	6,3556	5,640	6,040	91,1	94,5
2,54	6,1292	4,930	5,810	91,9	94,5
2,79	5,7061	3,700	5,000	93,5	94,9
3,06	5,1759	2,280	3,690	95,6	95,9
3,36	4,6353	1,030	2,240	97,8	97,2
3,69	4,1460	0,310	0,980	99,3	98,6
4,05	3,6814	0,058	0,290	99,8	99,5

$d_{med.}$ (μm)	$f.m.$ (%)		Eficiências fracionais (%)		
	entrada média	saída			
		221 ($mg\ m^{-3}N$)	683 ($mg\ m^{-3}N$)	221 ($mg\ m^{-3}N$)	683 ($mg\ m^{-3}N$)
4,45	3,1606	0,004	0,052	100,0	99,9
4,88	2,5641	0,000	0,003	100,0	100,0
5,36	1,9420	0,000	0,000	100,0	100,0
5,88	1,3627	0,000	0,000	100,0	100,0
6,46	0,8156	0,000	0,000	100,0	100,0
7,09	0,3906	0,000	0,000	100,0	100,0
7,78	0,1393	0,000	0,000	100,0	100,0
8,55	0,0550	0,000	0,000	100,0	100,0
9,38	0,0288	0,000	0,000	100,0	100,0
10,3	0,0175	0,000	0,000	100,0	100,0
11,3	0,0125	0,000	0,000	100,0	100,0
12,4	0,0164	0,000	0,000	100,0	100,0
13,6	0,0160	0,000	0,000	100,0	100,0
15,0	0,0195	0,000	0,000	100,0	100,0
16,4	0,0050	0,000	0,000	100,0	100,0
18,0	0,0006	0,000	0,000	100,0	100,0

D.2 Ensaio de remoção de HCl com $Ca(OH)_2$

Os principais resultados obtidos, nos três sistemas reacionais, nos ensaios de lavagem a seco de uma corrente gasosa contendo HCl com partículas sólidas de $Ca(OH)_2$ encontram-se nas Tabelas D.4 a D.6.

Tabela D.4 – Principais resultados (experimentais e calculados) para os ensaios de remoção de HCl no CR 2

Exp.	$F_{A_{ent.}_{saf.}} \pm I.C.(95\%)$ $\times 10^7 \text{ (mol s}^{-1}\text{)}$	$F_{A_{saf.}} \pm I.C.(95\%)$ $\times 10^7 \text{ (mol s}^{-1}\text{)}$	$W_{B_{ent.}} \times 10^7$ $\text{(kg s}^{-1}\text{)}$	$C_{A_{ent.}_{corr}} \times 10^2$ $\text{(mol m}^{-3}\text{)}$	R / RE	X_{SR} $(\%)$	X_F $(\%)$	η_{HCl} $(\%)$
CR _{2_1}	3,02±0,01	1,13±0,01	3,61	0,790	3,6	15,7	1,9	62,7
CR _{2_2}	4,70±0,01	3,24±0,07	2,97	1,23	1,9	14,5	2,2	31,2
CR _{2_3}	7,41±0,05	6,48±0,03	1,50	1,94	0,6	18,8	2,1	12,6
CR _{2_4}	4,83±0,08	3,64±0,14	1,93	1,26	1,2	18,3	2,4	24,7
CR _{2_5}	2,87±0,02	0,92±0,04	3,17	0,740	3,3	17,9	2,8	67,9
CR _{2_6}	5,91±0,12	2,23±0,18	6,34	1,52	3,2	17,7	1,8	62,3
CR _{2_7}	2,61±0,01	0,10±0,02	5,72	0,674	6,5	13,4	1,4	96,3
CR _{2_8}	4,54±0,05	1,30±0,16	5,51	1,17	3,6	18,4	1,3	71,4
CR _{2_9}	5,95±0,02	1,92±0,05	5,91	1,53	3,0	21,5	1,4	67,7
CR _{2_10}	2,08±0,01	0,31±0,01	3,53	0,535	5,0	15,5	1,4	85,0
CR _{2_11}	1,37±0,01	0,08±0,01	3,54	0,353	7,7	10,9	1,4	94,2
CR _{2_12}	2,86±0,01	1,56±0,02	2,04	0,734	2,1	19,5	2,0	45,5
CR _{2_13}	4,27±0,02	3,04±0,04	1,85	1,10	1,3	20,7	1,8	29,0
CR _{2_14}	4,00±0,01	3,05±0,02	1,41	1,03	1,0	21,0	1,7	23,8
CR _{2_15}	4,23±0,01	2,07±0,04	3,26	1,09	2,3	20,5	1,8	51,0
CR _{2_16}	3,39±0,01	1,48±0,03	2,73	0,872	2,4	21,6	1,8	56,2
CR _{2_17}	5,16±0,01	4,15±0,03	1,19	1,32	0,7	25,8	2,6	19,5
CR _{2_18}	4,18±0,01	3,13±0,03	2,01	1,07	1,4	15,8	1,9	25,2
CR _{2_19}	3,15±0,01	0,53±0,02	3,93	0,808	3,7	20,0	2,4	83,1
CR _{2_20}	5,32±0,01	2,72±0,03	3,44	1,37	1,9	23,0	2,4	48,8
CR _{2_21}	6,07±0,02	4,81±0,02	2,59	1,56	1,3	15,3	1,1	20,8
CR _{2_22}	10,7±0,03	5,85±0,08	9,21	2,77	2,6	16,6	1,3	45,5
CR _{2_23}	3,86±0,01	0,41±0,02	8,55	0,997	6,6	12,3	1,3	89,5
CR _{2_24}	3,81±0,01	0,45±0,03	7,18	0,985	5,6	14,2	1,5	88,2
CR _{2_25}	4,24±0,01	1,29±0,04	6,06	1,10	4,2	14,6	1,7	69,5
CR _{2_26}	3,56±0,02	2,19±0,02	2,19	0,922	1,8	18,9	2,2	38,5
CR _{2_27}	3,73±0,02	1,14±0,03	4,34	0,966	3,5	18,7	1,4	69,5
CR _{2_28}	5,11±0,01	4,58±0,03	1,07	1,32	0,6	14,6	2,0	10,4
CR _{2_29}	7,03±0,01	5,64±0,04	2,77	1,82	1,2	15,6	1,2	19,8
CR _{2_30}	6,49±0,02	4,31±0,04	4,06	1,68	1,9	17,0	1,0	33,6
CR _{2_31}	6,03±0,02	3,83±0,05	4,82	1,56	2,4	14,2	1,1	36,4

Tabela D.5 – Principais resultados (experimentais e calculados) para os ensaios de remoção de HCl no CR 2.6

Exp.	$F_{A_{ent.}_{saf.}} \pm I.C.(95\%)$ $\times 10^7 \text{ (mol s}^{-1}\text{)}$	$F_{A_{saf.}} \pm I.C.(95\%)$ $\times 10^7 \text{ (mol s}^{-1}\text{)}$	$W_{B_{ent.}} \times 10^7$ $\text{(kg s}^{-1}\text{)}$	$C_{A_{ent.}_{corr}} \times 10^2$ $\text{(mol m}^{-3}\text{)}$	R / RE	X_{SR} (\%)	X_F (\%)	η_{HCl} (\%)
CR_{2.6_1}	4,58±0,03	3,81±0,04	1,04	1,19	0,7	22,4	2,5	16,8
CR_{2.6_2}	4,03±0,01	3,12±0,03	1,23	1,05	0,9	22,1	2,8	22,6
CR_{2.6_3}	3,77±0,02	2,62±0,02	1,61	0,978	1,3	21,4	2,5	30,5
CR_{2.6_4}	3,66±0,02	2,66±0,02	1,35	0,948	1,1	22,3	2,6	27,2
CR_{2.6_5}	5,91±0,04	4,36±0,03	2,07	1,53	1,0	22,5	2,6	26,2
CR_{2.6_6}	3,65±0,03	2,26±0,02	1,72	0,946	1,4	24,3	2,9	38,1
CR_{2.6_7}	2,65±0,01	1,59±0,01	1,61	0,686	1,8	18,2	3,9	39,8
CR_{2.6_8}	5,65±0,03	4,11±0,02	2,49	1,46	1,3	18,5	2,3	27,3
CR_{2.6_9}	6,96±0,03	5,75±0,07	2,03	1,80	0,9	17,1	2,9	17,4
CR_{2.6_10}	4,69±0,03	0,27±0,04	6,65	1,22	4,2	20,7	1,6	94,2
CR_{2.6_11}	4,29±0,02	1,50±0,03	2,98	1,11	2,1	27,3	4,2	65,1
CR_{2.6_12}	3,33±0,01	1,46±0,02	1,99	0,862	1,8	26,5	4,9	56,1
CR_{2.6_13}	4,20±0,02	2,22±0,03	2,47	1,09	1,8	23,4	3,5	47,1
CR_{2.6_14}	3,91±0,02	1,48±0,03	2,90	1,01	2,2	25,5	2,8	62,2
CR_{2.6_15}	4,32±0,02	1,90±0,03	2,87	1,12	2,0	25,2	3,2	56,0
CR_{2.6_16}	6,86±0,03	5,19±0,04	1,90	1,78	0,8	26,8	2,8	24,3
CR_{2.6_17}	6,91±0,02	4,25±0,03	2,82	1,79	1,2	28,4	3,3	38,4
CR_{2.6_18}	5,99±0,02	3,66±0,08	3,18	1,55	1,6	22,4	2,3	39,0
CR_{2.6_19}	5,92±0,02	1,24±0,05	5,96	1,53	3,0	23,8	2,5	79,0
CR_{2.6_20}	5,85±0,02	1,44±0,03	4,32	1,52	2,2	31,3	3,1	75,4
CR_{2.6_21}	6,90±0,03	4,87±0,04	2,27	1,79	1,0	26,0	4,0	29,4
CR_{2.6_22}	5,18±0,02	2,78±0,05	3,11	1,34	1,8	22,8	3,2	46,4
CR_{2.6_23}	5,56±0,02	2,94±0,03	3,52	1,44	1,9	22,7	2,3	47,1
CR_{2.6_24}	5,19±0,02	2,59±0,04	3,32	1,35	1,9	24,3	2,1	50,1
CR_{2.6_25}	7,12±0,02	3,42±0,08	5,09	1,84	2,1	22,6	1,8	52,0
CR_{2.6_26}	6,56±0,02	2,13±0,05	6,24	1,70	2,8	21,5	2,4	67,6
CR_{2.6_27}	5,85±0,02	1,64±0,05	5,18	1,52	2,6	24,9	2,4	71,9
CR_{2.6_28}	6,25±0,02	3,93±0,03	2,93	1,62	1,4	23,7	2,9	37,1

Tabela D.6 – Principais resultados (experimentais e calculados) para os ensaios de remoção de HCl no St HE

Exp.	$F_{A_{ent.}_{saf.}} \pm I.C.(95\%)$ $\times 10^7 \text{ (mol s}^{-1}\text{)}$	$F_{A_{saf.}} \pm I.C.(95\%)$ $\times 10^7 \text{ (mol s}^{-1}\text{)}$	$W_{B_{ent.}} \times 10^7$ $\text{(kg s}^{-1}\text{)}$	$C_{A_{ent.}_{corr}} \times 10^2$ $\text{(mol m}^{-3}\text{)}$	R / RE	X_{SR} $\text{(}\%\text{)}$	X_F $\text{(}\%\text{)}$	η_{HCl} $\text{(}\%\text{)}$
St₁	6,81±0,01	4,34±0,04	4,70	1,76	2,1	16,6	1,1	36,3
St₂	7,12±0,02	5,37±0,04	3,14	1,85	1,3	17,7	1,1	24,7
St₃	6,66±0,02	4,68±0,03	3,87	1,73	1,7	15,3	1,9	29,7
St₄	7,05±0,02	5,89±0,04	2,13	1,83	0,9	16,5	1,8	16,5
St₅	7,04±0,02	6,16±0,03	1,43	1,83	0,6	18,7	2,1	12,5
St₆	4,29±0,01	3,48±0,03	1,51	1,11	1,0	16,0	2,0	18,8
St₇	5,54±0,03	4,18±0,03	2,31	1,44	1,2	17,9	1,9	24,6
St₈	4,57±0,02	3,86±0,03	1,40	1,19	0,9	15,6	1,7	15,7
St₉	4,75±0,01	3,24±0,03	3,28	1,23	2,1	14,6	0,9	31,8
St₀	4,87±0,02	3,76±0,02	2,22	1,26	1,4	15,8	1,1	22,8
St₁₁	4,83±0,02	4,05±0,02	1,72	1,25	1,1	14,1	1,2	16,2
St₁₂	4,68±0,02	3,71±0,02	1,75	1,21	1,1	17,5	1,2	20,8
St₁₃	4,94±0,01	1,43±0,04	6,93	1,28	4,2	16,2	0,8	71,1
St₁₄	2,93±0,01	1,13±0,02	3,63	0,759	3,7	15,8	0,9	61,5
St₁₅	4,90±0,02	2,01±0,05	4,96	1,27	3,0	18,6	1,0	59,0
St₁₆	4,66±0,01	2,64±0,03	3,64	1,21	2,3	17,3	1,4	43,4
St₁₇	4,32±0,01	1,70±0,03	4,15	1,12	2,9	20,3	1,0	60,7
St₁₈	5,10±0,02	2,31±0,02	4,68	1,32	2,7	18,4	1,7	54,8
St₁₉	4,91±0,02	3,02±0,03	3,45	1,27	2,1	17,3	1,2	38,5
St₂₀	5,35±0,02	3,26±0,05	3,84	1,39	2,1	16,5	1,8	39,1
St₂₁	4,88±0,01	3,37±0,06	2,21	1,26	1,3	20,8	2,0	30,8

E. Caracterização do sistema reaccional

Na caracterização do sistema reaccional procedeu-se ao cálculo do volume útil para efeitos reaccionais, e do tempo médio de residência do gás, em cada sistema reaccional estudado, assim como no caso dos ciclones de recirculação, nos ciclones que os integram (reactor ciclone e ciclone concentrador).

E.1 Determinação do volume útil dos sistemas para efeitos reaccionais

E.1.1 Reactor ciclone

O reactor ciclone é um ciclone de fluxo invertido com entrada tangencial. O gás e as partículas entram tangencialmente no topo e descrevem um movimento descendente em espiral formando um vórtice descendente exterior. A secção cónica do ciclone constringe o vórtice descendente e o gás inverte a direcção do escoamento e sobe, formando um vórtice ascendente interior, saindo finalmente pelo topo do ciclone. É no movimento descendente que as partículas, principalmente as mais grosseiras ou mais densas, são capturadas e as restantes partículas (essencialmente os finos) saem pelo topo do ciclone juntamente com o gás.

Assim, e tendo por base que a concentração de sólido no vórtice ascendente é muito baixa relativamente à verificada no vórtice descendente, o volume correspondente ao vórtice ascendente não será contabilizado como volume útil do reactor ciclone para efeitos reaccionais. Perante o exposto o volume útil do reactor ciclone (V_{rc}) foi determinado tendo por base o trabalho de Licht (1980) e a posterior correcção efectuada por Clift *et al.* (1991) e é determinado por:

$$V_{rc} = \frac{\pi}{4} s (D^2 - D_e^2) + \frac{\pi}{4} D^2 (h - s) + \frac{\pi}{4} D^2 \frac{l + s - h}{3} \left[1 + \frac{dd}{D} + \left(\frac{dd}{D} \right)^2 \right] - \frac{\pi}{4} D_e^2 l \quad (E.1)$$

sendo dd determinado por:

$$dd = D - (D - D_b) \frac{s + l - h}{H - h} \quad (E.2)$$

e l (o comprimento natural do ciclone) determinado por (Alexander, 1949):

$$l = 2.3D_e \left(\frac{D^2}{ab} \right)^{1/3} \quad (\text{E.3})$$

Os parâmetros D , D_e , D_d , a , b , h e H são as dimensões internas do reactor ciclone (Figura 2.1). Dada a restrição de ordem comercial, não é possível apresentar o valor destas, à excepção do diâmetro interno da parte cilíndrica (D) que é de 0,02 m (RS_VHE 2 ou St HE) ou de 0,026 m (RS_VHE 2.6). Os reactores ciclone utilizados apresentam um volume útil de $1,06 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ (RS_VHE 2), $2,34 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ (RS_VHE 2.6) e de $1,07 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ (St HE).

E.1.2 Ciclone concentrador

Sendo o ciclone concentrador um ciclone de passo simples de diâmetro, D_{cc} , e comprimento, H_{cc} , o seu volume (V_{cc}) será dado por:

$$V_{cc} = \frac{\pi}{4} D_{cc}^2 H_{cc} \quad (\text{E.4})$$

Para os CR's, o volume do reactor ciclone associado ao vórtice ascendente e que foi desprezado no cálculo de V_{rc} , será contabilizado no volume do ciclone concentrador, uma vez que o vórtice ascendente apresenta um comportamento reaccional em tudo semelhante ao verificado no ciclone concentrador. Assim, e para efeitos de modelação, embora o ciclone concentrador utilizado experimentalmente tenha sido o mesmo em ambos os CR's, o volume do ciclone concentrador será de $2,86 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ para o CR 2 e de $2,87 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ para o CR 2.6.

E.1.3 Sistema reaccional

Quando o sistema reaccional é um ciclone de recirculação o volume útil total, para efeitos reaccionais, será dado pela soma do volume útil do reactor ciclone e o do ciclone concentrador. No caso do sistema reaccional não apresentar recirculação este volume é igual ao volume útil do reactor ciclone. Perante o exposto o volume útil total é de $3,92 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ para o CR 2, $5,21 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ para o CR 2.6 e de $1,07 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ para o St HE.

E.2 Determinação do tempo médio de residência do gás

E.2.1 Reactor ciclone

O tempo médio de residência do gás no reactor ciclone (tr_{rc}) é determinado pela razão entre o volume do reactor (V_{rc}) e o caudal de gás que o atravessa (Q_{rc}), ou seja:

$$tr_{rc} = \frac{V_{rc}}{Q_{rc}} \quad (\text{E.5})$$

O caudal de gás à entrada do reactor ciclone (Q_{rc}), depende da fracção de recirculação do gás ($f_{r_{gás}}$) e do caudal de gás à entrada do sistema reaccional (Q) da seguinte forma:

$$Q_{rc} = \frac{Q}{1 - f_{r_{gás}}} \quad (\text{E.6})$$

O tempo médio de residência do gás no reactor ciclone RS_VHE 2 é de 0,026 s, de 0,057 s no RS_VHE 2.6 e de 0,030 s no St HE, quando $T \approx 53 \text{ }^\circ\text{C}$, o caudal total de gás à entrada do sistema reaccional (Q) é de $\approx 2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$ e nos CR's $f_{r_{gás}} = 14\%$.

E.2.2 Ciclone concentrador

Para o ciclone concentrador, tal como se verificou para o reactor ciclone, o tempo médio de residência do gás (tr_{cc}), é calculado pela razão entre o volume do ciclone concentrador (V_{cc}) e o caudal de gás que o atravessa (Q_{cc}), ou seja:

$$tr_{cc} = \frac{V_{cc}}{Q_{cc}} \quad (E.7)$$

em que Q_{cc} é igual a Q_{rc} . Assim, quando $T \approx 53$ °C, o caudal total de gás à entrada do sistema reaccional (Q) é de $\approx 2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$ e $fr_{gás} = 14\%$, o ciclone concentrador apresenta um tempo médio de residência do gás de 0,070 s ou de 0,071 s dependendo do facto de estar integrado no CR 2 ou no CR 2.6.

E.2.3 Sistema reaccional

Segundo Lemos *et al.* (2002), o tempo médio de residência para um sistema reaccional (tr_{SR}) com recirculação é dado por:

$$tr_{SR} = \frac{V_{SR}}{Q + Q_r} \quad (E.8)$$

em que V_{SR} é o volume total do reactor ou sistema reaccional, Q o caudal de gás à entrada do sistema reaccional e Q_r o caudal de gás que é recirculado e que se relaciona com Q através da fracção de recirculação de gás ($f_{r_{gás}}$) ou seja:

$$Q_r = f_{r_{gás}} Q \quad (E.9)$$

Tendo em consideração as condições experimentais verificadas nos diferentes ensaios de remoção de HCl com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($T \approx 53\text{ }^\circ\text{C}$, $Q \approx 2,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{N s}^{-1}$ e $fr_{\text{gás}} = 14\%$) o tempo médio de residência do gás nos sistemas reaccionais estudados toma os valores de 0,096 s, 0,128 s e de 0,030 s dependendo do sistema reaccional ser o CR 2, o CR 2.6 ou o St HE, respectivamente.

Na Tabela E.1 apresenta-se um resumo com os valores encontrados para o volume útil para efeitos reaccionais e o tempo médio de residência do gás em cada sistema reaccional.

Tabela E.1 – Volume útil e tempo médio de residência do gás nos sistemas reaccionais

Sistema reaccional	Volume útil			Tempo médio de residência do gás		
	$V_{rc} \times 10^5$ (m^3)	$V_{cc} \times 10^5$ (m^3)	$V_{SR} \times 10^5$ (m^3)	t_{rc} (s)	t_{cc} (s)	t_{SR} (s)
CR 2	1,06	2,86	3.92	0,026	0,070	0,096
CR 2.6	2,34	2,87	5.21	0,057	0,071	0,128
St HE	1,07	---	1,07	0,030	---	0,030

F. Coeficiente de transferência de massa interna

Considerando que o reagente sólido pode ser descrito como um aglomerado de pequenas partículas ou grãos praticamente não porosos, à volta dos quais existem macro-poros onde o gás se difunde para atingir os grãos, como se constatou na caracterização do reagente sólido (Fonseca, 1999), o reagente gasoso (A) terá de se difundir nos poros das partículas de modo a atingir os grãos. A difusividade efectiva (def) do HCl nas partículas do reagente sólido (Ca(OH)_2) depende da difusividade molecular e das características dos poros do sólido. De entre as diversas teorias para estimar def foi seleccionada aquela que se baseia no *Dusty Gas Model* (Froment e Bischoff, 1990). Segundo este modelo, para se determinar a difusividade efectiva do composto A nas partículas de um sólido B é necessário ter em consideração a difusividade molecular da mistura gasosa, neste caso concreto A/N_2 , (D_{A/N_2}) e a difusividade de Knudsen do composto A (D_{KA}) ou seja, a difusividade de A nos poros do sólido. Assumindo contradifusão equimolar para os compostos A e N_2 obtém-se:

$$def = \frac{\varepsilon_s}{\tau_s} \frac{1}{\frac{1}{D_{A/N_2}} + \frac{1}{D_{KA}}} \quad (\text{F.1})$$

com

$$D_{KA} = \frac{4}{3} r_p \left(\frac{2RT_{abs.}}{\pi M_A} \right)^{1/2} \quad (\text{F.2})$$

em que ε_s , τ_s e r_p são a porosidade, a tortuosidade e o raio dos poros do reagente sólido e T_{abs} , M_A e R a temperatura absoluta, a massa molar de A e a constante dos gases perfeitos, respectivamente.

Porosidade do reagente sólido

Para o processo reaccional em estudo o volume molar do produto formado (D) é superior ao do reagente sólido (B) levando a que, com o decorrer da reacção, se verifique um aumento no

tamanho dos grãos e, conseqüentemente, uma diminuição no tamanho dos poros, logo da porosidade do reagente sólido. A variação do tamanho dos poros ao longo do tempo (r_p), efectuando um balanço simples e assumindo poros cilíndricos, pode ser relacionada com o tamanho dos grãos (Reyes e Jensen, 1987; Li e Bie, 2006) através de:

$$r_p = \alpha r_{p_0}^2 + (1 - \alpha)(r_{p_0} + R_g - R_c)^2 \quad (\text{F.3})$$

em que r_{p_0} é o raio inicial dos poros e R_g , R_r são o raio inicial e ao longo da reacção dos grãos, respectivamente.

Por seu lado a porosidade do sólido ao longo da reacção (ε_s) pode ser relacionada com o tamanho dos grãos (Ramachandran e Doraiswamy, 1982; Khoshandam *et al.*, 2005) recorrendo-se à seguinte relação:

$$\varepsilon_s = 1 - \left(1 - \varepsilon_{s_0}\right) \left(\frac{R_r}{R_g}\right)^3 \quad (\text{F.4})$$

A porosidade e o raio dos poros no reagente sólido iniciais, ou seja antes da reacção, foram obtidos na caracterização da estrutura porosa do Ca(OH)_2 que revelou: $\varepsilon_{s_0} = 0,51$ e $r_{p_0} \approx 1,17 \times 10^3$ Å (Fonseca, 1999). Assumindo que a tortuosidade do sólido (τ_{s_0}) se pode calcular através do inverso da sua porosidade, obtém-se $\tau_{s_0} \approx 2$.

Difusividade molecular

A difusividade molecular para um par de gases (A_1 / A_2) não polares a baixas e moderadas pressões pode ser obtida pela seguinte equação (Reid *et al.*, 1987; Welty *et al.*, 2001):

$$D_{A_1/A_2} = \frac{0.00266 T^{3/2}}{M_{A_1/A_2}^{1/2} P \sigma_{A_1/A_2}^2 \Omega} \quad (\text{F.5})$$

em que D_{A_1/A_2} representa a difusividade molecular em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, T é a temperatura absoluta em K, P a pressão total em atm, σ_{A_1/A_2} representa o diâmetro de colisão em Å e Ω é o integral de colisão adimensional. M_{A_1/A_2} é obtido a partir das massas molares de A_1 (M_{A_1}) e de A_2 (M_{A_2}), recorrendo a:

$$M_{A_1/A_2} = \frac{2}{\frac{1}{M_{A_1}} + \frac{1}{M_{A_2}}} \quad (\text{F.6})$$

Por sua vez σ_{A_1/A_2} está relacionado com σ_{A_1} e σ_{A_2} através de (Reid *et al.*, 1987; Welty *et al.*, 2001):

$$\sigma_{A_1/A_2} = \frac{\sigma_{A_1} + \sigma_{A_2}}{2} \quad (\text{F.7})$$

O valor do integral de colisão (Ω) pode ser estimado com base no valor de $\frac{kT}{\varepsilon_{A_1/A_2}}$

(Potenciais de Lennard-Jones) sendo $\frac{\varepsilon_{A_1/A_2}}{k}$ dado por (Reid *et al.*, 1987):

$$\frac{\varepsilon_{A_1/A_2}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_{A_1}}{k} \frac{\varepsilon_{A_2}}{k} \right)^{1/2} \quad (\text{F.8})$$

As constantes σ_{A_1} , σ_{A_2} , $\frac{\varepsilon_{A_1}}{k}$ e $\frac{\varepsilon_{A_2}}{k}$, estão normalmente disponíveis na literatura (Reid *et al.*, 1987; Bird *et al.*, 2002) e para o caso da mistura gasosa HCl/N₂ encontram-se os seguintes valores: $\sigma_{A_1} = 3,339 \text{ Å}$, $\sigma_{A_2} = 3,798 \text{ Å}$, $\frac{\varepsilon_{A_1}}{k} = 344,7 \text{ K}$ e $\frac{\varepsilon_{A_2}}{k} = 71,4 \text{ K}$. A partir destes valores determina-se $\frac{\varepsilon_{A_1/A_2}}{k} = 156,9 \text{ K}$ e $\frac{kT}{\varepsilon_{A_1/A_2}} = 2,08$ para $T = 326 \text{ K}$ ao qual corresponde $\Omega \approx 1,06$

(Reid *et al.*, 1987). Por fim, e recorrendo à Equação (F.5) obtém-se, para o sistema HCl/N₂, $D_{A/N_2} = 2,04 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Segundo Reid *et al.* (1987) quando um dos componentes de uma mistura gasosa é polar (A₁) o cálculo da difusividade molecular (D_{A_1/A_2}) e do integral de colisão (Ω) pode ser efectuado, adoptando a mesma metodologia seguida para o caso de um par de gases não polares. No entanto, deverá ser incorporado o parâmetro f_c no cálculo de σ_{A_1/A_2} e de $\frac{\varepsilon_{A_1/A_2}}{k}$, ou seja:

$$\sigma'_{A_1/A_2} = \frac{\sigma'_{A_1} + \sigma_{A_2}}{2} f_c^{-1/6} \quad (\text{F.9})$$

e

$$\frac{\varepsilon'_{A_1/A_2}}{k} = \left(\frac{\varepsilon'_{A_1}}{k} \frac{\varepsilon_{A_2}}{k} \right)^{1/2} f_c^2 \quad (\text{F.10})$$

em que, f_c é determinado por:

$$f_c = 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\alpha_{A_2} t_{A1}^*}{\sigma_{A_1}'^3} \right) \sqrt{\frac{\varepsilon'_{A_1}}{k} \frac{\varepsilon_{A_2}}{k}} \quad (\text{F.11})$$

Para o caso do HCl, $t_{A_1}^* = 0,24$, $\frac{\varepsilon'_{A_1}}{k} = 328 \text{ K}$, $\sigma'_{A_1} = 3,36 \text{ \AA}$ e $\alpha_{A_2} = 17,6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ (Reid *et al.*, 1987) obtendo-se então $\Omega \approx 1,06$ e $\sigma'_{A_1/A_2} = 3,57$. Substituindo Ω e σ'_{A_1/A_2} pelos respectivos valores na Equação (F.5) e recalculando D_{A_1/A_2} obtém-se então, para o sistema HCl/N₂, $D_{A/N_2} = 2,02 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Como se pode constatar, o valor da difusividade molecular obtida desta forma é praticamente idêntica à obtida para gases não polares, ou seja, de acordo com este modelo a polaridade do HCl não afecta significativamente o valor do coeficiente de difusão molecular.

Assim, para a temperatura de reacção (53 °C) obtém-se uma estimativa inicial (antes da reacção) para def da ordem dos $3,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Após a reacção, a difusividade efectiva do HCl nos poros das partículas do reagente sólido (def) pode ser estimada tendo por base não só os resultados experimentais obtidos como as previsões do modelo. Tendo por base os resultados experimentais obtidos, e considerando os três sistemas reaccionais estudados simultaneamente, def é da ordem dos $1,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Recorrendo às previsões do modelo def é da mesma ordem de grandeza e toma o valor de $1,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Perante estes resultados, e efectuando uma comparação com o coeficiente de difusividade efectiva do HCl na camada de produto sólido formada (dif), obtido por optimização e que toma o valor de $5,04 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, pode-se concluir que a hipótese de se considerar def desprezável é aceitável.

G. Lei cinética

Considerando que a reacção em estudo representar-se-á genericamente por:



se o processo reaccional se desenrola em regime químico, sendo este governado por uma cinética de 1ª ordem relativamente à concentração de ácido, a velocidade total de consumo do reagente gasoso (A) à superfície do *core* nos grãos será dada por (Wang *et al.*, 1996; Homma *et al.*, 2005):

$$(-r_A)_{RQ} = 4\pi R_c^2 k_s C_{A_c} n_g \quad (G.2)$$

em que C_{A_c} é a concentração de A no *core* dos grãos, k_s a constante cinética da reacção, R_c o raio do *core* nos grãos e n_g é a quantidade (número de grãos) de B disponível para a reacção e é calculado por:

$$n_g = \dot{n}_{B_{ent.}} t_{r_{SR}} M_B \frac{1}{\rho_B} \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R_g^3} \quad (G.3)$$

sendo $\dot{n}_{B_{ent.}}$ o caudal molar de B alimentado ao sistema reaccional, ρ_B e M_B a massa volúmica e a massa molar de B, respectivamente, $t_{r_{SR}}$ o tempo médio de residência do gás no sistema reaccional e R_g o raio inicial dos grãos.

Se o processo reaccional se desenrola em regime difusional (difusão na camada de produto sólido formada à superfície dos grãos), a velocidade de difusão de A nesta camada será então dada por (Wang *et al.*, 1996; Homma *et al.*, 2005):

$$(-r_A)_{DPS} = 4\pi r^2 \text{dif} \frac{dC_A}{dr} n_g \quad (G.4)$$

aplicando as condições fronteira:

$$C_A = C_{A_{saí.}} \text{ para } r = R_r$$

e

$$C_A = C_{A_c} \text{ para } r = R_c$$

e resolvendo a Equação (G.4), obtém-se:

$$(-r_A)_{DPS} = 4\pi dif \frac{C_{A_{saí.}} - C_{A_c}}{\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R_r}} n_g \quad (G.5)$$

em que $C_{A_{saí.}}$ é a concentração de A à saída do sistema reaccional, dif é o coeficiente de difusão efectiva de A em D e R_c , R_r o raio do *core* nos grãos e o raio dos grãos ao longo da reacção, respectivamente.

Em estado pseudo-estacionário a velocidade de difusão de A na camada de produto sólido formada é igual à velocidade de consumo deste na superfície do *core* nos grãos (Wang *et al.*, 1996; Homma *et al.*, 2005), ou seja:

$$(-r_A)_{RQ} = (-r_A)_{DPS} \quad (G.6)$$

Resolvendo a igualdade anterior permite eliminar C_{A_c} e obter uma expressão geral para a lei cinética quando o processo reaccional se desenrola simultaneamente em regime difusional e químico:

$$(-r_A)_{RQ+DPS} = 4\pi \frac{C_{A_{saí.}}}{K} n_g \quad (G.7)$$

com

$$K = K_{RQ} + K_{DPS} \quad (G.8)$$

sendo

$$K_{RQ} = \frac{1}{k_s R_c^2} \quad (\text{G.9})$$

e

$$K_{DPS} = \frac{1}{dif} \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R_r} \right) \quad (\text{G.10})$$

Para o processo reaccional em estudo ($\text{HCl}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) o volume molar do produto formado (D) é superior ao do reagente sólido (B) levando a que, com o decorrer da reacção, se verifique um aumento no tamanho dos grãos. Assim, a variação do raio dos grãos ao longo da reacção (R_r), considerando que os grãos se mantêm esféricos, é dado por (Duo *et al.*, 1995):

$$R_r = \left[\alpha R_g^3 + (1 - \alpha) R_c^3 \right]^{1/3} \quad (\text{G.11})$$

em que α é a razão entre os volumes molares de D e B e toma o valor de 2,37 (Duo *et al.*, 1995; Fonseca, 1999; Zhan, 1999).

H. Conversão máxima do reagente sólido

Para um processo reaccional em que o reagente sólido pode ser descrito por partículas porosas constituídas por aglomerados de grãos não porosos e o volume molar do produto sólido formado é superior ao do reagente sólido, fica pré definido um valor crítico para a porosidade inicial do reagente sólido, o qual determina se a conversão total do reagente sólido é ou não atingível. Se a porosidade inicial for inferior ao valor crítico, os poros do reagente sólido bloqueiam antes de se atingir a conversão completa deste (Georgakis *et al.*, 1979; Gavaskar e Abbasian, 2007).

O valor crítico para a porosidade inicial corresponde à razão $\frac{\alpha-1}{\alpha}$ sendo α a razão entre o volume molar do produto da reacção e o volume molar do reagente sólido.

Para o processo reaccional HCl/Ca(OH)₂ o valor crítico da porosidade inicial do reagente sólido é de 0,58 dado que $\alpha = 2,37$ (Duo *et al.*, 1995; Fonseca, 1999; Zhan, 1999). Como o Ca(OH)₂ seleccionado apresenta uma porosidade inicial (ε_{s_0}) de 0,51, a conversão do reagente sólido seleccionado para o presente estudo, nunca poderá ser completa.

Sabendo que a variação da porosidade do reagente sólido ao longo da reacção (ε_s) pode ser relacionada com a conversão deste (X) por (Ramachandran e Doraiswamy, 1982; Khoshandam *et al.*, 2005):

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{s_0} - (1 - \varepsilon_{s_0})(\alpha - 1)X \quad (\text{H.1})$$

e que por sua vez a conversão do reagente sólido está relacionada com o raio inicial dos grãos (R_g) e o raio do *core* nos grãos (R_c) da seguinte forma (Garea *et al.*, 2005a,b; Khoshandam *et al.*, 2005; Gavaskar e Abbasian, 2007):

$$X = 1 - \left(\frac{R_c}{R_g} \right)^3 \quad (\text{H.2})$$

a conversão máxima que o reagente sólido poderá atingir corresponderá a se ter $\varepsilon_s = 0$ é determinada por:

$$X_{m\acute{a}x.} = \frac{\varepsilon_{s_0} - \varepsilon_s}{(1 - \varepsilon_{s_0})(\alpha - 1)} \quad (\text{H.3})$$

obtendo-se então, para o reagente sólido seleccionado, o valor de $X_{m\acute{a}x.} = 76\%$ à qual corresponderá um sólido não poroso.

Nestas condições de conversão máxima, o raio do *core* nos grãos será mínimo ($R_{c_{m\acute{i}n.}}$), e dado por:

$$R_{c_{m\acute{i}n.}} = R_g (1 - X_{m\acute{a}x.})^{1/3} \quad (\text{H.4})$$

e para o reagente sólido seleccionado para o presente estudo ($R_g = 1,5 \times 10^{-7}$ m) toma o valor de $9,32 \times 10^{-8}$ m ao qual corresponderá um raio máximo nos grãos ($R_{r_{m\acute{a}x.}}$) de $1,90 \times 10^{-7}$ m dado que:

$$R_{r_{m\acute{a}x.}} = \left[\alpha R_g^3 + (1 - \alpha) R_{c_{m\acute{i}n.}}^3 \right]^{1/3} \quad (\text{H.5})$$